

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Documentoscopia por
Microespectroscopia Raman e
Microscopia de Força Atômica**

Jandira Maria de Oliveira Bone Brandão

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2015**

Jandira Maria de Oliveira Bone Brandão

**Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia
de Força Atômica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

**VITÓRIA
2015**

Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica

Jandira Maria de Oliveira Bone Brandão

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.**

Aprovado(a) em 21/08/2015 por:

**Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal**

**Prof^a. Dr^a. Glória Maria de Farias Viegas Aquije
Instituto Federal do Espírito Santo**

**Prof^a. Dr^a. Joyce Rodrigues de Araújo
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia**

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, 21 de Agosto de 2015

Dedico este trabalho ao meu amado esposo, que compartilhou comigo as angústias e dúvidas, sempre me impulsionando em direção às vitórias dos meus desafios. Dedico também aos meus pais, que me ensinaram a estudar para conquistar meus objetivos e me proporcionaram chegar até onde eles não alcançaram. E, em especial, às minhas filhas, pois é para elas esse legado. Essa conquista é de todos nós!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos recebidas em minha vida, e por me proporcionar a força, coragem e perseverança necessárias para trilhar meu caminho.

Ao meu esposo Humberto Abreu Brandão, companheiro e parceiro em todos os momentos, pelo apoio, carinho, compreensão, e principalmente pela ajuda na revisão e formatação deste trabalho.

Às minhas filhas Júlia Bone Brandão e Sofia Bone Brandão, pela paciência em dividir o tempo da mamãe com os estudos.

Aos meus pais, José Maria Bone e Maria da Paz de Oliveira Bone, pelos exemplos de vida e pelo incentivo em todas as minhas escolhas.

Ao meu irmão Jean Pierre Bone e minha cunhada Cláudia Márcia Rodrigues, pelo carinho, apoio e ajuda com as crianças.

Ao professor Dr. Wanderson Romão, pelos ensinamentos transmitidos, pela orientação, confiança, amizade e parceria.

À professora Dra. Glória Maria de Farias Viegas Aquije, por me apresentar a Microscopia de Força Atômica e pela grande ajuda na execução das análises, além das orientações, conselhos e amizade.

Ao meu amigo Dr. Hildegardo Seibert França pela parceria profissional, pela amizade e apoio prestado nesta trajetória.

À Polícia Civil do Estado do Espírito Santo, em especial às Peritas Criminais da Seção de Documentoscopia: Renete Rabbi, Clertes Baier, Célia Mara Satler e Eugênia Modolo, pelas orientações e por disponibilizar as amostras utilizadas neste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Petroleômica e Forense: Gabriela, Lindamara,

Lilian, Heloísa, Letícia, Helber, Vitor, Larissa, Flávia, Nayara, Aryanne, Bruno, Elizangela, Radigya, Heloá, Jade, Izabela, pelas contribuições e amizade, e especialmente a Natwrie pela grande ajuda na execução das análises.

Ao LabPetro/UFES, em especial aos professores Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e Dr. Valdemar Lacerda Júnior, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao professor Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, e às professoras Dr^a. Glória Maria de Farias Viegas Aquije e Dr^a. Joyce Rodrigues de Araújo pela participação na banca examinadora.

À CAPES e à FAPES, pelo incentivo financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das falsificações de papel moeda nacional 2015.....	21
Figura 2. Estrutura da celulose.....	24
Figura 3. Modelo atual da CNH.....	26
Figura 4. Elementos de segurança das notas da Segunda Família do Real. Adaptada	27
Figura 5. Processo de impressão <i>offset</i>	31
Figura 6. Processo de impressão calcográfica.	32
Figura 7. Processo de impressão holográfica.....	33
Figura 8. A análise dos artigos extraídos da literatura nos últimos anos focada na análise de documentos questionados..	36
Figura 9. Comparador Vídeo Espectral VSC® 6000 da empresa Foster & Freeman.	38
Figura 10. Fontes luminosas do VSC®6000.....	38
Figura 11. Diagrama de energia para espalhamentos Rayleigh e Raman.....	388
Figura 12. Origem dos espectros Raman.	41
Figura 13. Esquema para aquisição dos espectros Raman.	44
Figura 14. Espectro Raman do ciclohexano.	45
Figura 15. Esquema para Microscopia Raman.	45
Figura 16. Esquema simplificado de um Scanning Tunneling Microscope	47
Figura 17. O primeiro AFM construído por Binnig, Quate e Gerber, e a primeira imagem de AFM.	48
Figura 18. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força - SFM.....	49
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura de um cantilever de nitreto de silício com agulha acoplada	50
Figura 20. Curva de força pela distância de separação entre a agulha e amostra.	51

Figura 21. Esquema dos modos de varredura do AFM.....	53
Figura 22. Diagrama esquemático das características do perfil topográfico nos componentes da textura da superfície.	55
Figura 23. Esquema de operação do Microscópio WITEC Alpha 300R. AFM (<i>Atomic Force Microscopy</i>) e RM (<i>Raman microscopy</i>).	60
Figura 24. Análise por VSC (3A e 3C) e imagens topográficas usando AFM (3A _n e 3C _n , onde n = 1-5) da superfície da CNH autêntica e fraudada.	64
Figura 25. Análise por VSC (4A e 4C), imagens topográficas 3D, gráficos de cross-section e valores de SSK, altura pico-pico e SKU (3A _n e 3C _n , onde n = 1-5) foram reportados usando a técnica de AFM da superfície de cédulas de R\$100,00 autênticas e fraudadas.....	66
Figura 26. Análise por VSC (5A e 5C), e imagens topográficas 3D, de fase, gráficos de cross-section, valores de SSK, altura pico-pico e SKU (5A _n e 5C _n , onde n = 1-9) reportados usando a técnica de AFM da superfície de duas cédulas de €5,00 dos fabricantes Giesecke & Devrient e Oberthur Fiduciaire, respectivamente.....	68
Figura 27. Análise por VSC (5A e 5C), e imagens topográficas 3D, de fase, gráficos de cross-section, valores de SSK, altura pico-pico e SKU (6A _n e 6C _n , onde n = 1-9) reportados usando a técnica de AFM da superfície de duas diferentes cédulas de dólar U\$ 10 e 20, respectivamente.	69
Figura 28. Imagem topográfica e seção cross-section da superfície de cédula autêntica de Real (A-B) e diferentes tipos de cédulas contrafeitas (C-D) e homemade por impressão a jato de tinta (F-G) e laser (G-H).	70
Figura 29. Análise por VSC, MO e Raman para CNHs autênticas e fraudadas. .	77
Figura 30. Análise de VSC, MO e Raman para cédulas de R\$ 100 autênticas e fraudadas.	79
Figura 31. Espectros Raman para cédulas de R\$100,00 <i>produzidas em laboratório, papel branco e cédula autêntica</i>	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Solicitações de exames na Seção de Documentoscopia entre os anos 2014 e 2015.	20
Tabela 2. Quantidade de cédulas retidas por valor, por ano, 2010-2014 - Adaptada.	21
Tabela 3. Diferentes tipos de aditivos químicos utilizados na fabricação de papel.	25
Tabela 4. Principais componentes de uma tinta e suas propriedades físico-químicas.....	29
Tabela 5. Dados de rugosidade para todos os documentos analisados.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Art. – Artigo

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

BCB – Banco Central do Brasil

CCD – Dispositivo de Carga Acoplada (do inglês *charge-coupled device*)

CI – Carteira de Identidade

CIRETRAN – Circunscrição Regional de Trânsito

CNH – Carteira Nacional de Habilitação

CONTRAN – Conselho Nacional de Trânsito

CPF – Cadastro de Pessoas Físicas

CPP – Código de Processo Penal

CRLV – Certificado de Registro e Licenciamento de Veículos

DeC – Departamento de Criminalística

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DETRAN – Departamento Estadual de Trânsito

ESI-MS – Ionização por eletrospray acoplada ao espectrômetro de massas

FD-MS – Ionização por dessorção de campo acoplada ao espectrômetro de massas

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IBM – International Business Machines

IV – Infravermelho

LDI-MS – Ionização por dessorção a laser acoplada ao espectrômetro de massas

MALDI-MS - Ionização/dessorção a laser favorecida por matriz acoplada ao espectrômetro de massas

MO – Microscopia Óptica

MS – Espectrometria de Massas

NCQP – Núcleo de Competência em Química do Petróleo

PCES – Polícia Civil do Espírito Santo

RG – Registro Geral

RM – Microespectroscopia Raman (do inglês *Raman Microspectroscopy*)

SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura

SNOM – Microscópio Óptico de Varredura por Campo Próximo

SPTC – Superintendência de Polícia Técnico-Científica

STM – Microscópio de Varredura por Tunelamento

TLC – Cromatografia em camada delgada

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UV – Ultravioleta

VSC – Comparador Vídeo Espectral (do inglês Video Spectral Comparator)

LISTA DE SÍMBOLOS

% – Porcentagem

€ - Euro

® – Marca Registrada

μm – Micrômetro

Å – Ångström

cm – Centímetro

m – Metro

N – Newton

nm - nanômetro

°C – Graus Celsius

pN - picômetro

R\$ - Real

SKU – Kurtosis (Curtose)

SSK - Skewness (Assimetria)

US \$ - Dólar americano

RESUMO

Considerando o forte impacto social e financeiro causado pelas fraudes em documentos, principalmente o papel-moeda, e a diversidade de métodos empregados nas falsificações, sua crescente disseminação e sofisticação, é preciso desenvolver novas metodologias para análise de documentos que sejam sensíveis e não destrutivas, pois o material examinado precisa ser preservado na íntegra para continuidade dos processos judiciais. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia utilizando as técnicas de Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica, que possibilite distinguir os documentos autênticos dos fraudados e determinar os meios empregados nas falsificações, de maneira confiável, com baixo tempo de análise e sem danos às amostras. Neste estudo foram utilizadas cédulas de R\$100,00 e CNH's autênticas e fraudadas, cédulas autênticas de dólar de diferentes valores (US \$ 10,00 e US \$ 20,00), e cédulas autênticas de € 5,00 de diferentes fabricantes; para cada tipo de amostra (autêntica e fraudada) foram utilizados três exemplares distintos. Todas as análises foram realizadas *in situ*, sem qualquer preparação das superfícies, utilizando microscópio confocal Alpha 300R WITEC do NCQP/UFES acoplado com microespectroscópio Raman e microscópio de força atômica, sendo selecionadas as mesmas regiões tanto nos documentos autênticos quanto nos fraudados. O trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte abordou a análise das amostras utilizando AFM, através da avaliação dos parâmetros de topografia, fase e rugosidade dos diferentes papéis utilizados na fabricação desses documentos. Os resultados obtidos por AFM permitiram diferenciar os documentos autênticos (com superfícies mais uniformes e regiões topográficas características para os elementos de segurança) dos fraudados (com superfícies mais irregulares e perfil topográfico semelhante em todas as regiões), discriminar o tipo de papel utilizado nas fraudes (propriedades físico-químicas semelhantes às do papel tipo *Office*), e ainda, distinguir entre cédulas autênticas produzidas por diferentes fabricantes (diferença nos valores de SSK e SKU). Na segunda parte foi abordada a análise das amostras utilizando RM, através da identificação dos pigmentos utilizados na confecção dos diversos documentos. Os resultados obtidos por RM permitiram distinguir os documentos autênticos (com predominância de bandas características para o *carbon black*, ftalocianina de cobre, diárito e dióxido de titânio), dos fraudados (com predominância de fluorescência e bandas características do carbonato de cálcio utilizado no tratamento do papel comercial), além de identificar o tipo de impressão utilizada nas falsificações. A combinação das duas técnicas mostrou ser promissora para a análise forense de documentos, pois fornece resultados precisos e reproduzíveis, em pouco tempo e, principalmente, sem prejuízo ao material analisado.

Palavras-chave: documentos, falsificações, forense, Microscopia de Força Atômica, Microespectroscopia Raman, papel-moeda.

ABSTRACT

Considering the strong social and financial impact caused by document forgery, especially banknote, and the diversity of methods used in the forgeries, their increasing spread and sophistication, it is necessary to develop new methods for document analysis that are sensitive and non-destructive, because the material examined must be preserved in its entirety for continuity of legal proceedings. The objective of this study was to develop a methodology using the techniques of Microspectroscopy Raman and Atomic Force Microscopy, which allows to distinguish the authentic documents of counterfeit, and to determine the means employed in the forgery, that is reliable, with low analysis time and undamaged the samples. This study used authentic and counterfeit banknotes of R\$ 100.00 and CNH, authentic dollar banknotes of different values (\$ 10.00 and \$ 20.00), and authentic banknotes of € 5.00 from different manufacturers; for each sample type (authentic and counterfeit) were used three different copies. All analyzes were performed in situ without any surface preparation, using confocal microscope Alpha 300R WITEC of NCQP / UFES coupled with Raman microspectroscope and atomic force microscope, being selected the same regions in both the authentic and counterfeit documents. The study divided into two parts. The first part dealt with the analysis of samples using AFM, by assessing the topography parameters, phase and roughness of the different papers used in manufacturing these documents. The results obtained by AFM could differentiate the authentic documents (with smoother surfaces and topographical regions characteristics for the security features) of counterfeit (over uneven surfaces and similar topographic profile in all regions), discriminate the type of paper used for forgery (physicochemical properties similar to *Office* type paper), and also distinguish between authentic banknotes produced by different manufacturers (difference between SSK and SKU values). In the second part, we addressed the analysis of samples using RM, through the identification of pigments used in the preparation of various documents. The results obtained by RM possible to distinguish authentic documents (with a predominance of characteristic peaks for the carbon black, copper phthalocyanine, diarylide and titanium dioxide), of counterfeit (predominantly fluorescence and calcium carbonate bands characteristic of the commercial paper treatment), and identify the type of printing used in the forgeries. The combination of the two techniques has shown promise for the forensic analysis of documents because it provides accurate and reproducible results in a short time and, above all, without prejudice to the analyzed material.

Keywords: documents, forgery, forensic, Atomic Force Microscopy, Raman Microspectroscopy, banknote.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	18
1.1. Documentoscopia Forense	22
1.1.1. Conceito e divisão	22
1.1.2. O suporte para os registros gráficos.....	23
1.1.3. As tintas e os instrumentos de escrita e impressão.....	28
1.1.4. Problemas em Documentoscopia	33
1.2. Técnicas empregadas para análise de documentos questionados	34
1.2.1. Microespectroscopia Raman (RM)	39
1.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	46
1.3. Métodos de caracterização de superfície.....	54
2. OBJETIVOS.....	57
2.1. Objetivo Geral	57
2.2. Objetivos Específicos	57
3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL	58
3.1. Materiais.....	58
3.2. Instrumentação	58
3.2.1. Comparador Vídeo Espectral.....	58
3.2.2. AFM.....	59
3.2.3. RM.....	59
4. ANÁLISE DE CNH E CÉDULAS DE REAL, EURO E DÓLAR UTILIZANDO AFM.	61
4.1. Introdução	61
4.2. Objetivo Geral	62
4.3. Objetivos Específicos	62
4.4. Resultados e Discussão.....	63
4.5. Conclusões	72
5. ANÁLISE DE CNH E CÉDULAS DE REAL, EURO E DÓLAR UTILIZANDO RM.	73
5.1. Introdução	73
5.2. Objetivo Geral	74
5.3. Objetivos Específicos	74
5.4. Resultados e Discussão.....	75

5.5. Conclusões	81
6. CONCLUSÃO GERAL.....	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1. INTRODUÇÃO GERAL

A evolução do crime, segundo os criminologistas, estaria na substituição dos delitos violentos, contra a pessoa e a propriedade, pelos chamados crimes de inteligência, tais quais: a falsificação, o estelionato e a chantagem. A confiança na autenticidade que a sociedade deposita em certos sinais, documentos, moedas, papéis, atos e símbolos, aos quais a legislação atribui valor probatório, é chamada de fé-pública. A fé pública, como bem jurídico, tutela a confiança na autenticidade de documentos, que permite a continuidade das relações jurídicas, e o Estado tem relevante interesse em preservar esse objeto jurídico, razão pela qual elevou à categoria de crimes os fatos atentatórios a essa objetividade jurídica. O Código Penal Brasileiro trata dos crimes contra a fé pública em seu Título X.¹

Os delitos de falso, em todas as modalidades, segundo o Código Penal Brasileiro¹, exigem quatro requisitos: a) alteração da verdade (mudança da verdade feita dolosamente em prejuízo de outrem, devendo recair sobre fato juridicamente relevante), b) imitação do verdadeiro (o falso deve ser semelhante ao verdadeiro, a ponto de iludir o homem médio; a falsidade grosseira, perceptível a olho nu, não configurará o crime de falso), c) dano real ou potencial (prejuízo efetivo, econômico ou moral) e d) dolo (vontade livre e consciente de efetuar a falsificação, independente da intenção de utilizar o documento); ausente qualquer dos requisitos, o crime não se configura.

Os crimes de falsificação ou contrafação de documentos já são por si só de elevada complexidade, devido aos vários contornos jurídicos que apresentam, bem como à dificuldade em definir documento, que por se tratar de um conceito amplo, não se limita aos documentos em suporte de papel, podendo ser qualquer peça em que há o registro de uma ideia; registro este que pode ser feito de várias formas, com diferentes instrumentos e em diversos tipos de suporte. O Código de Processo Penal brasileiro trata dos documentos no Art. 232, Título VII, Capítulo IX: “Consideram - se documentos quaisquer escritos, instrumentos ou papéis, públicos ou particulares”. Neste seguimento, um documento suspeito é todo o documento em que haja dúvidas sobre a sua autenticidade quer ao nível da escrita aposta, quer ao nível de elementos de segurança, suporte material, entre outros. O objeto jurídico, que é a prova material, é um meio pelo qual se demonstra que determinado

indivíduo praticou ou não um fato ilícito, e enquadra-se no Art. 235 do CPP: “A letra e firma dos documentos particulares, serão submetidos a exame pericial, quando contestada sua autenticidade”.²

Como um crime global e multibilionário, as fraudes em documentos em geral têm marcado a conjuntura atual causando um forte impacto social e financeiro e favorecendo outros tipos de crimes. Os documentos falsificados (CI - Carteiras de Identidade, CNH - Carteira Nacional de Habilitação, CPF - Cadastro de Pessoas Físicas, Passaporte, CRLV - Certificado de Registro e Licenciamento de Veículos, procurações, contratos, cheques e papel moeda, dentre outros), com diferentes níveis de qualidade e sofisticação, são utilizados como ferramentas para receber e movimentar dinheiro e para subsidiar outras fraudes e crimes contra o patrimônio e contra a pessoa.

Calcular o impacto do fenômeno das fraudes nos vários setores econômicos e sociais implica em grande dificuldade prática, em virtude da diversidade da natureza das falsificações e da carência de dados estatísticos oficiais acerca desse tipo de crime. Dados computados na Seção de Documentoscopia do Departamento de Criminalística da Polícia Civil do Estado do Espírito Santo no ano de 2014 e nos primeiros seis meses de 2015, **Tabela 1**, mostraram que os casos mais enfrentados na rotina da análise forense de documentos são de exames grafotécnicos para verificação de autenticidade e autoria em documentos manuscritos. Dentre os documentos de identificação, o mais encaminhado para análise foi a CNH, com 13,8% das 673 solicitações de exames, seguido da Carteira de Identidade, com 12,6%, o que reflete a conduta dos falsários na produção de identificações fraudulentas para os mais diversos fins. Os exames em dinheiro também apresentaram índice elevado, de 9,8% das solicitações, considerando ainda que geralmente são encaminhadas várias cédulas para exame, perfazendo uma grande soma em dinheiro falso apreendido. Esses dados revelam a crescente demanda do setor, demonstrando que a Documentoscopia é ferramenta indispensável às atividades periciais e forenses.

Tabela 1. Solicitações de exames na Seção de Documentoscopia entre os anos 2014 e 2015.

Natureza do exame	2014	2015	TOTAL
Exame em Carteira Nacional de Habilitação (CNH)	61	32	93
Exame em Carteira de Identidade – Registro Geral (RG)	56	29	85
Exame em Documentos de Veículos	28	27	55
Exame em cheques	10	16	26
Exame em dinheiro	37	29	66
Exame em Cartões Bancários	04	02	06
Exame em Documento Público	11	05	16
Exame em Documento Privado	06	0	06
Exame Grafotécnico	107	75	182
Falsificação de Marcas, Etiquetas, Selos, Rótulos, etc.	08	0	08
Exames Complementares	08	14	22
Outras Perícias	62	46	108
TOTAL	398	275	673

Fontes:

Departamento de Criminalística/Superintendência de Polícia Técnico-Científica/Polícia Civil do Espírito Santo

A falsificação de papel moeda é o maior tipo de crime financeiro. Esta prática ilegal e potencialmente rentável tem se expandido em todo o mundo, tanto em quantidade quanto em sofisticação.³ Esse tipo de falsificação é uma preocupação constante que afeta a economia de vários países. A primeira fabriqueta de dinheiro falso no Brasil foi descoberta em 1731, no Rio de Janeiro. Os falsários e seus auxiliares, por sentença, foram condenados à morte e executados um ano depois. No passado, a introdução de dinheiro falso no nosso meio já constituía uma calamidade nacional. Logo após a proclamação de nossa Independência, a contrafação de moedas de cobre foi de tal monta que, na praça, as falsas corriam paralelamente às autênticas e até repartições arrecadadoras e pagadoras não as diferenciavam.⁶ No Brasil, na tentativa de dificultar a ação dos falsificadores, o Banco Central do Brasil (BCB) lançou, em 2010, a segunda geração da moeda Real, que apresenta itens de segurança com recursos gráficos sofisticados, impondo obstáculos mais fortes para a falsificação. No entanto, apesar dos esforços do BCB, a segunda geração de cédulas do Real já foi falsificada, principalmente as dos valores nominais de R\$100,00 e R\$50,00.⁴

Sempre que uma cédula falsa é identificada, é retirada de circulação, e o BCB

realiza estatística anual das falsificações. Analisando as estatísticas dos últimos 5 anos (2010-2014), **Tabela 2**, os números mostram uma média de 486,5 mil notas falsas apreendidas por ano, e essa taxa vem crescendo; as cédulas mais falsificadas são a de valor nominal de R\$100,00 e R\$50,00 (considerando-se as apreensões da primeira e segunda família), demonstrando a tendência de fraude em cédulas de maior valor. A distribuição das falsificações pelas regiões do país é mostrada na **Figura 1**, onde se pode observar que a maior quantidade de notas retidas se concentra nos estados da região sudeste, onde ocorre maior volume de comércio e circulação de pessoas.⁵

Tabela 2. Quantidade de cédulas retidas por valor, por ano, 2010-2014 - Adaptada.⁵

ANO	QUANTIDADES RETIDAS														
	R\$1,00	R\$2,00	R\$5,00	R\$10,00	R\$20,00	R\$50,00	R\$100,00	R\$10,00 Plástico	R\$2,00 2ª Família	R\$5,00 2ª Família	R\$10,00 2ª Família	R\$20,00 2ª Família	R\$50,00 2ª Família	R\$100,00 2ª Família	TOTAL
2010	6	1.139	14.411	59.443	44.779	226.754	84.307	2.107	-	-	-	-	-	1	432.947
2011	8	1.100	11.022	36.576	48.019	156.048	88.456	924	-	-	-	-	30.741	60.496	433.390
2012	8	854	5.020	20.295	91.988	119.223	102.341	479	-	-	705	4.616	40.625	130.616	516.770
2013	22	1.106	4.149	17.539	76.365	116.716	118.726	505	16	314	2.809	31.107	20.737	155.110	545.221
2014	1	1.084	3.581	11.744	52.391	85.251	116.530	911	269	4.791	5.429	60.213	32.710	129.390	504.295
TOTAL	45	5.283	38.183	145.597	314.042	703.992	510.360	4.926	285	5.105	8.943	95.936	124.813	475.613	2.432.623

Fontes:

Departamento do Meio Circulante, Banco Central do Brasil. Data de atualização dos dados: 30/06/2015.

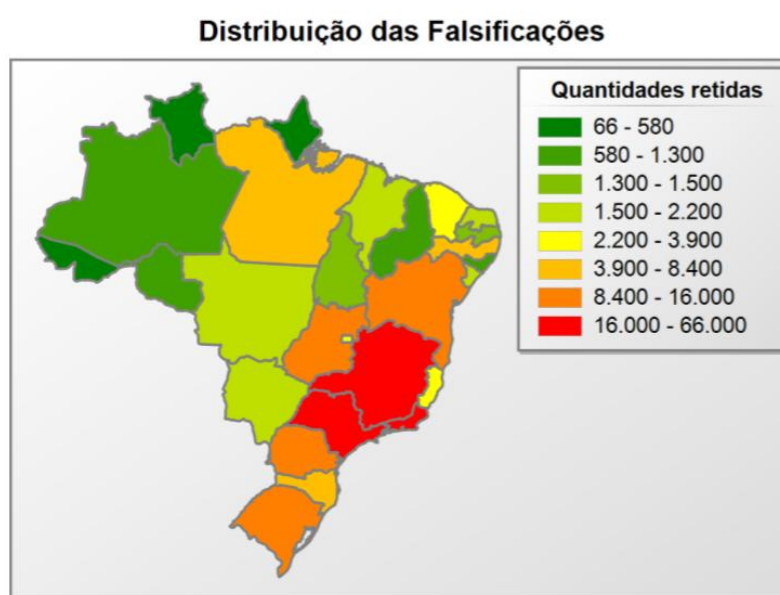


Figura 1. Distribuição das falsificações de papel moeda nacional 2015. Fonte: Departamento do Meio Circulante, Banco Central do Brasil. Data de atualização dos dados: 30/06/2015.

1.1. Documentoscopia Forense

1.1.1. Conceito e divisão

A Documentoscopia é conceituada como a parte da Criminalística que estuda os documentos para verificar se são autênticos e, em caso contrário, determinar a sua autoria, se distinguindo de outras disciplinas que também se preocupam com os documentos, porque tem um cunho nitidamente policial, não se satisfaz com a prova da ilegitimidade do documento, mas procura determinar quem foi o seu autor e os meios empregados.⁶ A Documentoscopia estuda a peça em que há o registro de uma ideia, quando a mesma está relacionada a um fato criminoso, e esse registro pode ser feito de várias formas, com diferentes instrumentos e em diversos tipos de suporte.

Conforme a natureza do exame a Documentoscopia divide-se em: grafotécnica (estudo das escritas para determinação da autenticidade e autoria), mecanografia (estudo das escritas mecânicas), alterações de documentos (rasuras, raspagens, amputações, lavagens químicas, retoques, emendas, acréscimos), exame de moedas metálicas (análise quantitativa e qualitativa do disco, diâmetro, espessura, nitidez dos motivos impressos, serrilhado), exame de selos (verificação da qualidade do papel, tipo de impressão, qualidade da tinta e cor, picotagem, gomagem do verso, fluorescência), exame de papel-moeda (análise do papel ou plástico, características da impressão, qualidade da tinta e cor, elementos de segurança), exame de papéis (exame métrico, exame óptico, exame de pasta), exame de tintas (determinação da composição, data do lançamento), exame de instrumentos escreventes (exame da massa corante), outros exames.⁶

Os exames documentoscópicos são sempre realizados na peça questionada, com base no confronto entre esta e um padrão, que deve atender aos requisitos de espontaneidade, contemporaneidade, adequabilidade e quantidade. O manuseio das peças deve ser cercado de cautela para que não se danifiquem e mantenham suas características (se íntegra, se dobrada, com ou sem vincos ou grampos). Essa importante característica de preservação do vestígio material, após o exame pericial ter sido realizado, está em acordo com o Código de Processo Penal Brasileiro, o

qual dispõe sobre a possível conservação do material probatório para a realização, caso seja necessário, de um novo exame.⁷

Hoje, então, podemos dizer que a Documentoscopia teve seu início pela grafoscopia ou grafotécnica e, com o avanço da tecnologia, passou a cuidar também das fraudes verificadas em documentos produzidos mecanicamente e outros produzidos não pela escrita manual (meios eletrônicos), e que também estão sujeitos a fraudes.

1.1.2. O suporte para os registros gráficos

A história dos documentos mostra uma grande profusão de tipos do mesmo, considerando os instrumentos utilizados e as superfícies ou elementos de suportes.⁸ Embora tenham sido usados diversos tipos de materiais ao longo da história (pedra, mármore, argila, papiro, pergaminho, couro), o papel atualmente é o mais empregado, podendo ser classificado quanto à sua matéria prima ou natureza e quanto ao processo de fabricação. O papel é fabricado a partir de uma mistura de materiais fibrosos e não fibrosos, cuja composição dependerá do seu uso final. Existem diversos tipos de materiais fibrosos que podem ser utilizados na fabricação de papel⁹, desde fibras virgens provenientes de madeira, fibras celulósicas recicladas, fibras de algodão, fibras vegetais, fibras sintéticas, minerais e animais; sendo que a maior fonte de fibras é, sem dúvida, a pasta celulósica proveniente de fibras de madeira; fibras estas que podem ser longas (provenientes de coníferas, predominantes na Europa) e curtas (provenientes de folhosas como os eucaliptos). A escolha da fibra na produção de um papel vai depender do seu uso final; fibras longas são usadas em papéis que demandam maior resistência e fibras curtas para papéis absorventes e os utilizados para escrever e imprimir.¹⁰

A celulose, **Figura 2**, principal constituinte da fibra de madeira, “é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear”.¹¹ O prefixo “D” se refere à atividade óptica da celulose em girar o plano de vibração da luz polarizada para a direita; o prefixo β se refere à formação de outro carbono quiral (moléculas que apresentam quiralidade não podem ser superpostas átomo a átomo). As moléculas de celulose tendem a formar ligações por pontes de hidrogênio intra e

intermoleculares, o que confere a rigidez das cadeias unitárias e forma a fibra vegetal. Além de ser o principal material estrutural da fibra, a celulose é importante para as características finais do papel, devido à capacidade de atração entre suas moléculas, sendo a principal fonte de ligações entre fibras no papel. Na fabricação do papel é necessário, ainda, adicionar outros materiais em função das características desejadas para o papel. A **Tabela 3** lista os aditivos químicos mais comumente utilizados; estes podem ser classificados em duas categorias: funcionais (conferem ou aumentam uma propriedade do papel) e auxiliares de processo (auxiliam o bom desempenho dos aditivos funcionais ou a manutenção da limpeza e desempenho da máquina de papel). Esses aditivos dão ao papel características como: brancura, opacidade, lisura e maior absorção da tinta para impressão. Vários produtos químicos são usados ainda para melhorar o papel, como o sulfato de alumínio (para tornar o breu insolúvel em água) e corantes (para o fabrico do papel de cor).⁶ Todos esses componentes, com características físicas e químicas distintas, criam superfícies física e quimicamente heterogêneas. Além disso, em termos de escala, a superfície do papel possui características que podem ser descritas por parâmetros de escala macro e nanométrica.¹⁰

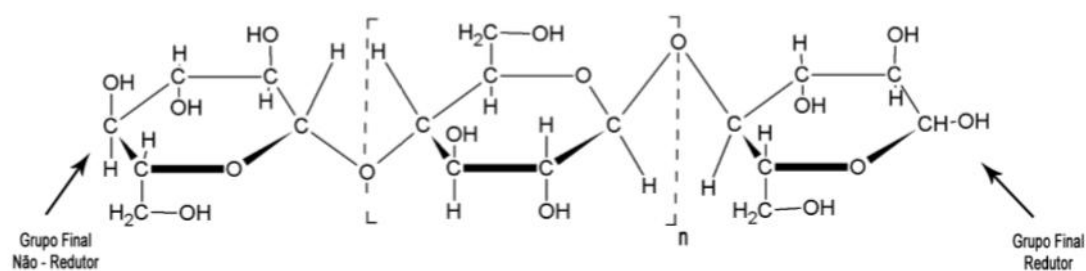


Figura 2. Estrutura da celulose.¹⁰

Tabela 3. Diferentes tipos de aditivos químicos utilizados na fabricação de papel.¹⁰

Aditivos funcionais	Aplicação
Agentes de colagem	Aumentar a resistência à penetração de água pelo papel
Agentes de resistência a úmido	Aumentar a resistência a úmido do papel
Agentes de resistência a seco	Aumentar a resistência a seco do papel
Cor e tingimento	Adicionar cor e tintas ao papel
Cargas (ex. dióxido de titânio, carbonato de cálcio)	Melhorar as propriedades ópticas e de impressão do papel
Auxiliares de processo	Aplicação
Agentes de retenção	Aumentar a retenção de finos (fibras cortadas ou de menor dimensão) e cargas
Antiespumantes	Aumentar a drenagem e formação da folha, diminuir a sujeira (pintas); evitar a formação de espuma e problemas de depósito
Agentes de controle microbiológico	Controle de crescimento de limo e outros micro-organismos
Agentes de controle de pitch (depósitos de resina)	Prevenir deposição e acúmulo de pitch
Auxiliares de drenagem	Aumentar a velocidade de remoção de água
Auxiliares de formação	Melhorar a distribuição das fibras no papel pela diminuição da floculação de fibras

Para a produção de documentos podem ser usados papéis comuns ou mais sofisticados, que contenham elementos de segurança em sua composição, sendo denominados papéis de segurança, que possuem características especiais que impedem sua falsificação; essas características podem ser incorporadas durante a fabricação do papel, no preparo das matrizes de impressão, dos fotolitos, durante a impressão, na composição das tintas e, até mesmo, na impressão de falhas em sítios pré-determinados. Geralmente são utilizadas várias técnicas associadas, diminuindo com isso as possibilidades de fraudes: ⁶

O Conselho Nacional de Trânsito Brasileiro – CONTRAN, através da Resolução Nº 192, de 30 de março de 2006, regulamentou a expedição do documento único da CNH, com novo leiaute e requisitos de segurança, **Figura 3**.¹² A resolução especifica as dimensões, tipo de papel, gramatura e os elementos de segurança que os fabricantes devem colocar durante o seu processo de produção, além de definir o tipo de impressão dos dados variáveis a ser feito pelos DETRANs e CIRETRANs, de modo a inibir as falsificações.



Figura 3. Modelo atual da CNH.¹²

O papel que vai virar moeda é um agregado de três lâminas sobrepostas, as lâminas externas são de pasta de celulose e a lâmina central é de pasta de algodão à base de línter (nome da fibra mais curta do algodão, obtida no último corte do caroço), é nessa estrutura laminada que os fabricantes dos chamados “papéis de segurança” — categoria que inclui o dinheiro — embutem as principais medidas de segurança para dificultar a falsificação. A primeira forma de proteção, a filigrana, é uma figura com gravação em relevo, feita por meio de um molde que se comprime sobre a pasta úmida de algodão ainda no processo de fabricação. Outras medidas comuns de segurança são filetes nas cores azul, vermelho e verde, disseminados na polpa e que afloram à superfície; fita magnética que aciona as contadoras e selecionadoras de papel-moeda e filetes fluorescentes que só podem ser visualizados com luz ultravioleta. As novas notas do Real contam com recursos gráficos mais sofisticados, capazes de impor obstáculos mais sólidos às tentativas de falsificação conforme mostrado na **Figura 4**. Possuem elementos de segurança mais seguros e mais fáceis de verificar; todas as notas da Segunda Família do Real têm as legendas “República Federativa do Brasil”, na frente, e “Banco Central do Brasil”, no verso, possuem as assinaturas do Ministro da Fazenda e do Presidente do BCB, chamadas de chancelas. A cada mudança de titular do cargo, há a mudança das chancelas; a numeração é única e identifica cada nota, sendo impressa duas vezes no verso: em azul, no canto inferior esquerdo, e em vermelho, em tamanhos crescentes, na parte superior direita. Possuem ainda dimensões

diferentes, quanto maior o valor da nota, maior é o seu comprimento; as cores e temas também variam de acordo com cada denominação.¹³



Figura 4. Elementos de segurança das notas da Segunda Família do Real. Adaptada¹³

1.1.3. As tintas e os instrumentos de escrita e impressão

Quando se passou a fazer os registros em papiro, pergaminho ou couro surgiu a necessidade de utilizar pigmentos, pois para os novos suportes não serviam os meios anteriormente empregados para riscar (cera e argila geralmente). Estes pigmentos (tintas) estão intimamente relacionados com o instrumento que permite transferi-las para o suporte (lápis, canetas tinteiro, canetas-pena, esferográficas, roller-ball, impressoras). Denomina-se tinta a qualquer líquido colorido, composto por vários ingredientes, que é utilizado para escrever ou desenhar com o uso de instrumentos apropriados, ou a uma composição graxosa e geralmente preta usada para imprimir. As tintas, portanto, podem ser destinadas à escrita manual ou impressa, e dentre elas devemos distinguir entre as tintas de impressoras e as de imprensa; as características de cada uma delas são diferentes e determinadas pelas peculiaridades de cada instrumento.⁸

Na **Tabela 4** é mostrado um resumo dos componentes que podem ser encontrados em uma tinta. A presença de uns ou outros na formulação dependerá do tipo de instrumento ou sistema de escrita em que venha a ser empregada essa tinta. A gama de tintas varia desde aquosas, muito fluidas como as de canetas-tinteiro até tintas muito viscosas mais similares às pinturas, como as empregadas nas impressões calcográficas ou *offset*. Em termos gerais, uma tinta é composta por um corante e um veículo que, por sua vez, é composto de um solvente ou de uma mistura de solventes, e de uma resina ou de várias.⁸ O corante ou pigmento confere a cor sólida que é visível na tinta, sendo constituído por compostos químicos que podem conter traços de metais como o cádmio, bário, cromo, cobre ou zinco, dependendo da cor; a tinta preta é obtida do negro de fumo (um material essencialmente constituído por carbono elementar na forma de partículas aproximadamente esféricas de diâmetro máximo inferior a 1µm, aglutinadas em agregados), e pigmentos brancos como o dióxido de titânio também podem ser usados para ajustar as características de cor das tintas. O veículo age como transportador do pigmento e ligante na fixação deste ao substrato, e é formado pela resina solubilizada em solventes (aromáticos, alifáticos ou outros). As resinas utilizadas geralmente são polímeros de médio ou alto peso molecular, forma amorfa e composição orgânica; e os solventes são hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos

de baixo ponto de ebulição.

Tabela 4. Principais componentes de uma tinta e suas propriedades físico-químicas.⁸

COMPONENTES DA TINTA	CARACTERÍSTICAS	PROPRIEDADES
Material corante		Aparência
Tintas	Classificados como ácido, básico, solvente, etc., dependendo de suas características. Solúvel.	Cor
Pigmentos	Consiste em partículas multimoleculares. Insolúvel.	Cor
Veículo		Características de fluxo e secamento
Óleos	Linhaça, soja, mineral, etc.	
Solventes	Orgânicos ou águas	Viscosidade
Resinas	Naturais ou sintéticas	Secura e endurecimento
Outros aditivos		
Secantes	Catalisam a oxidação dos óleos secantes.	Secantes
Plastificantes	Conferem à tinta mais elasticidade.	Modificação da película
Surfactantes	Modificam a tensão superficial da tinta.	Capacidade hidratante
Ceras	Incrementam a flexibilidade das tintas. Ceras hidrocarbonadas, graxas como vaselina	Dureza/Flexibilidade
Marcadores químicos	Quelatos de terras raras. Substâncias fluorescentes.	Etiquetado

A caracterização de tintas e de seu envelhecimento é de grande importância para a documentoscopia. Dois aspectos devem ser considerados: autenticidade e adulteração. No primeiro caso, o estudo realizado envolve a identificação de substâncias empregadas na confecção da tinta usada no documento e a compatibilidade com a data do mesmo. No segundo caso há duas questões a serem resolvidas: se ela realmente ocorreu e, em caso positivo, quando ocorreu. Para determinar se houve adulteração um aspecto observado com frequência é o cruzamento de traços e a ordem cronológica de sua inserção no documento.¹⁴

As tintas para confecção de dinheiro usam pigmentos orgânicos, além de vernizes e aditivos especiais que protegem a tinta não só da ação da luz, mas também contra diversas substâncias descolorantes. As copiadoras comerciais trabalham com tóneres, ou seja, pigmentos que não são solúveis nos líquidos, aderindo ao papel por efeito eletrostático. Já os pigmentos orgânicos são perfeitamente solúveis em vernizes e aditivos especiais, embora não se diluam em água. Além disso, para chegar a todas as tonalidades, as copiadoras usam o processo da quadricromia, ou seja, misturam pigmentos em apenas quatro cores básicas: amarelo, magenta, ciano e preto. Já a Casa da Moeda, para a fabricação das cédulas do Real, utiliza dezessete tintas (dezessete cores superpostas), divididas em três grupos, cada grupo para um tipo de impressão diferente; as dez primeiras tintas são aplicadas na maior parte da cédula e dão cor aos desenhos de fundo, mais seis tintas são reservadas para lugares nobres da cédula e são aplicadas por meio da calcografia. No Real, de um dos lados da cédula, as cores dão volume à legenda do BCB e à efígie da República. Do outro lado, elas realçam os desenhos de animais da fauna brasileira.

A impressão das cédulas do Real ocorre em três etapas: a primeira fase da impressão é conhecida como *offset* ou litografia *offset* (técnica de impressão baseada na repulsão entre a água e as substâncias gordurosas). O sistema de impressão em *offset* surgiu a partir da modernização da litografia e é o método mais utilizado pela indústria gráfica desde a segunda metade do século XX. O nome *offset* significa “fora do lugar”, pois trata-se de um sistema de impressão indireto onde a mensagem é transferida ao substrato por intermédio de cilindros de borracha. O sistema é planográfico (fôrma plana), e a impressão ocorre de maneira rotativa, onde os cilindros irão conduzir tanto a tinta quanto o papel, **Figura 5**. A

matriz (cilindro de chapa com a gravação da imagem) permanece umedecida e recebe a aplicação de tinta. Por se tratar de um sistema de repulsão, as regiões protegidas pela luz (imagens) passam por um processo químico que atrai a gordura (tinta), enquanto as demais áreas (sem impressão) retêm água. O segundo cilindro é composto por borracha e recebe o nome de blanqueta, sendo responsável por transmitir a informação da matriz para o substrato (papel, por exemplo), e o terceiro cilindro (cilindro impressor), é responsável por pressionar o papel para que ele fique em contato com a blanqueta, processo necessário para evitar borrões e excesso de tinta que o sistema de impressão direto cilíndrico pode ocasionar.

Nessa primeira fase da impressão das cédulas do Real, o papel já contém um fio magnético e recebe uma impressão de tinta invisível que só poderá ser detectada com o uso de lâmpada ultravioleta; também é impresso o "quebra-cabeça", uma figura no topo das notas que muda, de acordo com o ângulo e a luz, para o valor numérico da nota.



Figura 5. Processo de impressão offset. ¹⁵

A calcografia cilíndrica (impressão em relevo), também conhecida como talho doce, é considerada um processo precursor da rotogravura. Nessa fase, que é dividida em frente e verso da nota, o componente de segurança adicionado com a

própria textura da impressão é o número escondido que pode ser visto a olho nu desde que contra a luz. Trata-se de um processo direto de reprodução gráfica, com máquinas alimentadas a folha ou bobina, que utiliza como forma de impressão uma chapa revestida com metais, **Figura 6**, cuja imagem gravada é encavográfica (áreas de impressão em baixo-relevo). Imprime-se sobre suportes flexíveis ou semirrígidos, com tintas pastosas de secagem por óxido-polimerização e penetração. Como a tinta calcográfica é pastosa, ela deve ser aquecida entre 40° e 50°C para garantir o preenchimento e posterior saída dos grafismos da forma de impressão. A impressão ocorre sob pressões muito elevadas, da ordem de até 10.000 N.cm⁻¹. Devido a essa pressão e às elevadas profundidades dos grafismos entalhados na forma calcográfica — que podem chegar a 600 µm —, as imagens impressas produzidas por esse processo adquirem um relevo característico.¹⁶

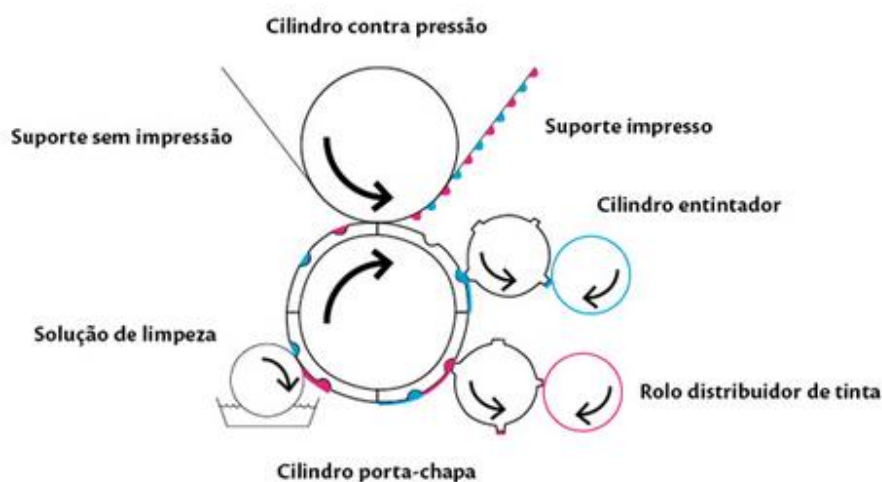


Figura 6. Processo de impressão calcográfica.¹⁶

Há ainda uma fase conhecida como holografia, que consiste em um processo de gravação e projeção de imagens, permitindo a reconstrução de uma cena em três dimensões, conforme mostrado na **Figura 7**. Esta imagem, ao ser elaborada sob diferentes ângulos de visão, proporciona uma visão espacial da mesma, como se a estivéssemos vendo na realidade. Nessa fase o número da nota é impresso de

modo que sua cor tenha um brilho variável conforme a luz para as novas notas de R\$ 10 e R\$ 20 ou a impressão de um faixa holográfica para as novas notas de R\$ 50 e R\$ 100.

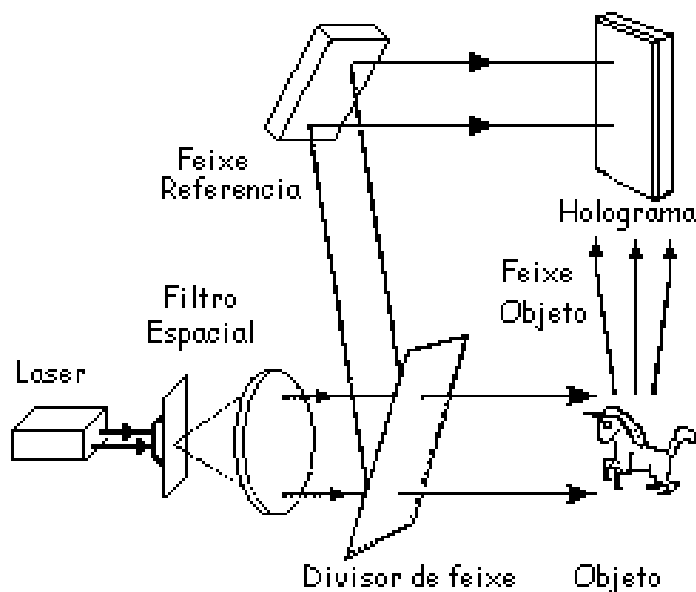


Figura 7. Processo de impressão holográfica.¹⁷

1.1.4. Problemas em Documentoscopia

Apesar do avanço tecnológico e das novas metodologias desenvolvidas em documentoscopia, problemas como a determinação da idade de documentos através da análise e datação de tintas (principalmente nos casos de documentos muito antigos, escrituras, certidões, etc.), o estabelecimento da ordem de dois lançamentos através do cruzamento de traços (principalmente quando se utiliza tinta preta), a diferenciação das letras de fôrma e algarismos e a elucidação das montagens ainda são um desafio. Há, ainda, a necessidade de preservação do material examinado, pois os exames devem sempre ser realizados no original do documento e as peças de exame não podem ser alteradas ou danificadas, requisito imprescindível para a continuidade do processo criminal.

A popularização das tecnologias digitais e as frequentes melhorias em dispositivos de captura de imagem, softwares e equipamentos para cópia, impressão e processamento de imagens, têm contribuído para o aumento da diversidade e sofisticação dos processos de falsificação. Os falsificadores têm chegado a níveis de qualidade que tornam praticamente impossível distinguir entre notas falsas de originais a olho nu.¹⁸ Para enfrentar esta ameaça que afeta a economia mundial, tornou-se obrigatório desenvolver itens de segurança eficientes (papéis de segurança, imagens latentes, marcas d'água, tiras magnéticas, técnicas de impressão especiais, hologramas e áreas com respostas à luz IV ou UV), bem como técnicas analíticas capazes de realizar análises rápidas e automáticas para verificar a autenticidade do papel moeda.¹

Os sistemas de impressão por toner estão entre os principais equipamentos utilizados para falsificação do papel moeda. Dos principais tipos (eletrofotografia, ionografia, magnetografia e eletrografia) o mais usado é a eletrofotografia ou xerografia, como às vezes é chamado, sendo a base da maioria das fotocopiadoras e das chamadas impressoras a laser.¹⁹ Os sistemas de impressão digital (eletrofotografia e impressão *inkjet*) utilizam arquivos digitais como entrada e não usam chapas ou matrizes físicas para transferência de imagem em fases determinadas do processo; isso permite a impressão de dados variáveis que possibilitam a produção de materiais personalizados com alta qualidade. Devido à capacidade desses equipamentos de produzirem notas falsas com sofisticação em grandes quantidades e em um curto período de tempo, a determinação da autenticidade desse material tornou-se um desafio em laboratórios forenses.

1.2. Técnicas empregadas para análise de documentos questionados

As análises em documentos geralmente são feitas através de exames físicos ou ópticos, químicos e físico-químicos. Inicialmente são empregadas técnicas mais simples (inspeção ocular, uso de lupas e microscópios), e posteriormente são utilizados equipamentos mais sensíveis, cujas análises possam produzir resultados mensuráveis e reproduzíveis. A opção por processos físicos, mais especificamente

óticos, deve-se à necessidade básica de preservação do documento, requisito imprescindível para a continuidade do processo criminal. Vários métodos analíticos têm sido usados em Documentoscopia para analisar a composição química das tintas, visando principalmente determinar a idade relativa (datação) e identificar o cruzamento de traços. Entre os métodos destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho,^{20,21} espectroscopia Raman,^{22,23} a cromatografia em camada delgada (TLC),²⁴ a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC),^{25,26} eletroforese capilar,^{27,28} cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS),^{29,30} e a espectrometria de massas por ionização com eletrospray (ESI-MS),³¹ dessorção de campo (FD-MS),³² ionização por dessorção a laser favorecida por matriz (MALDI-MS),^{33,34} e ionização por dessorção a laser (LDI-MS).²⁹ Em geral, métodos como GC-MS, MALDI-MS, ESI-MS, FD-MS, HPLC, e TLC requerem procedimentos de preparação da amostra (extração de pigmentos ou corantes) e, conseqüentemente, causam a destruição da prova material.

De acordo com a literatura publicada durante os últimos anos³⁵, a **Figura 8** mostra a porcentagem de artigos publicados de acordo com a amostra analisada e a técnica analítica empregada. Em relação à amostra (**Figura 8 a**), mais de 60% das publicações focalizaram em tintas de caneta. Impressoras, papel, cruzamentos e outras amostras foram estudados em menor grau. Além disso, mais de 60% dos estudos relativos à análise de canetas são focados em canetas esferográficas. Por outro lado, quase 70% dos trabalhos estudaram a diferenciação da tinta, enquanto os estudos restantes focaram na datação das amostras. A **Figura 8 b** mostra a percentagem de trabalhos em função do ano e tipo de técnica analítica empregada. Como pode ser visto, um aumento da utilização de técnicas espectrométricas foi claramente evidenciado ao longo dos anos. Com referência às técnicas espectrométricas, quase 50% dos estudos empregaram análises por MS, enquanto os artigos remanescentes concentraram-se em outras técnicas analíticas, tais como IV, Raman ou espectroscopia de UV-vis.³⁵

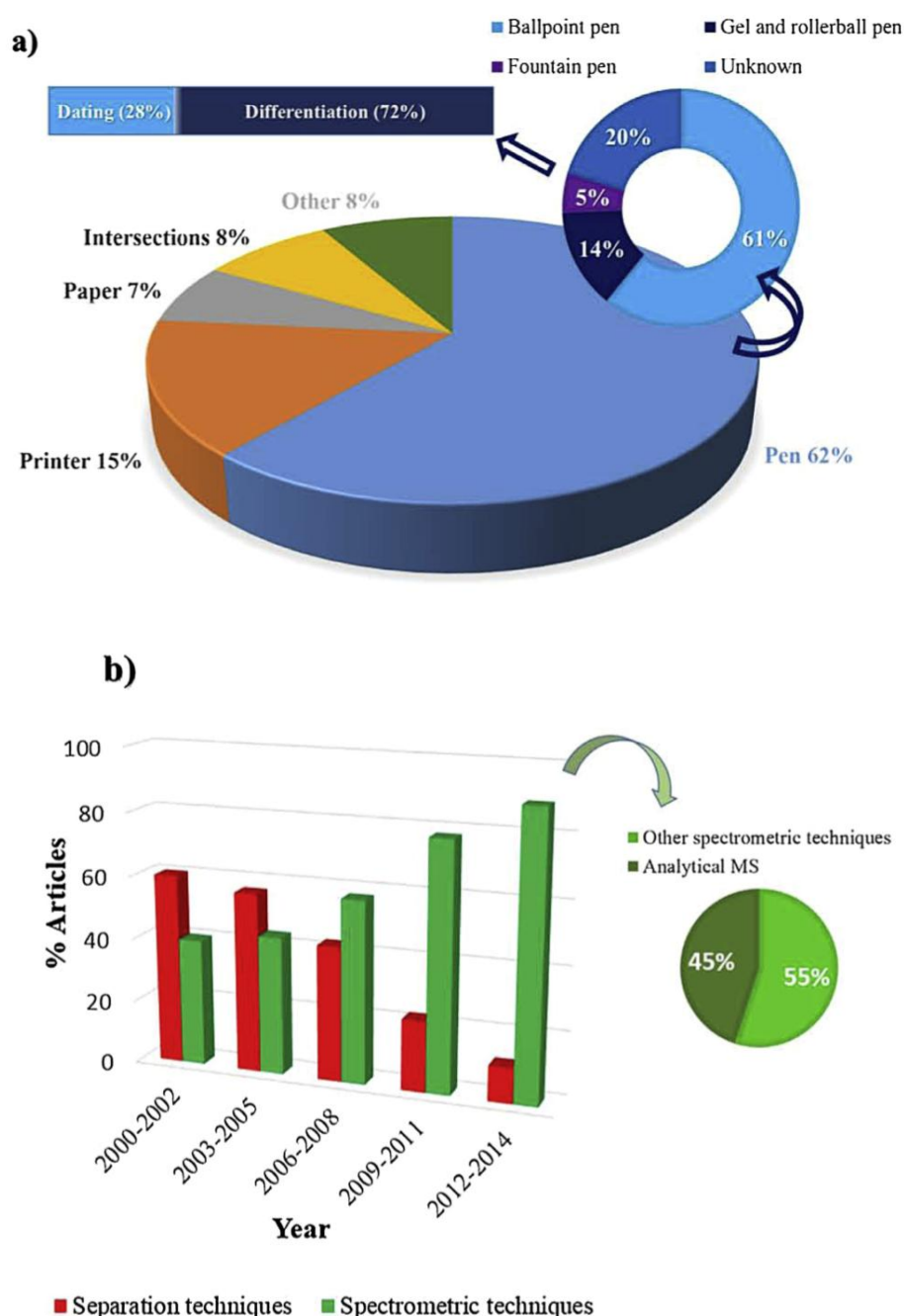


Figura 8. A análise dos artigos extraídos da literatura nos últimos anos focada na análise de documentos questionados. (a) Gráfico circular com a distribuição de artigos em função da amostra em estudo; (b) gráfico de barras com a tendência da utilização de técnicas de preparação e de espectrometria ao longo da última década.³⁵

A polícia brasileira comumente emprega técnicas baseadas em espectrofotometria de refletância na faixa visível ou imagens geradas na faixa visível pela aplicação de fontes na região UV ou IV. Instrumentos mais simples, como o

comparador vídeo espectral (VSC), fabricado pela Foster & Freeman, são usados para exames em documentos.^{36,37} Estes sistemas de análise videoespectral consistem em estações de trabalho onde se agrupam distintas fontes de iluminação para as regiões do espectro ultravioleta, infravermelho e branco, que incidem com diferentes ângulos sobre o documento e estão equipadas com um sistema de filtros que permite seleccionar as tonalidades das tintas e um software que permite processar e armazenar imagens. A Polícia Civil do Espírito Santo utiliza o modelo VSC® 6000 da empresa Foster & Freeman, cujo esquema de funcionamento é mostrado na **Figura 9**, para análise de documentos falsificados ou adulterados e para revelar uma variedade de características de segurança. A unidade principal VSC®6000 é controlada pelo sistema PC e software VSC®. O documento a ser examinado é colocado na platina sob a cúpula, que contém a câmara de vídeo, as fontes de luz refletida e os filtros ópticos; sob a platina estão montadas as fontes de luz transmitida, e a imagem de vídeo é visualizada num monitor.

A finalidade do VSC é ampliar a resposta espectral, do campo de visão à zona infravermelha (IR), mediante a utilização de uma câmara de vídeo digital, e maximizar o contraste visual das características seleccionadas no documento através da aplicação apropriada de condições de iluminação (fontes luminosas, geometria de iluminação, filtros ópticos) e condições de visão (filtros de câmara). Existem várias fontes luminosas disponíveis para iluminação nas faixas UV, visível e IV do espectro, **Figura 10**, e os filtros ópticos são usados, conforme necessário, para limitar o espectro da luz de iluminação e visualização a intervalos de comprimento de onda adequados. O documento é visto de cima por meio de uma câmara de vídeo equipada com um conjunto de receptores fotossensíveis. Os receptores, semelhantes aos da retina do olho humano, respondem à luz vermelha, verde e azul do espectro. A resposta espectral combinada dos receptores também se estende para além dos limites da luz visível a olho nu, para as faixas do infravermelho e do ultravioleta.³⁸

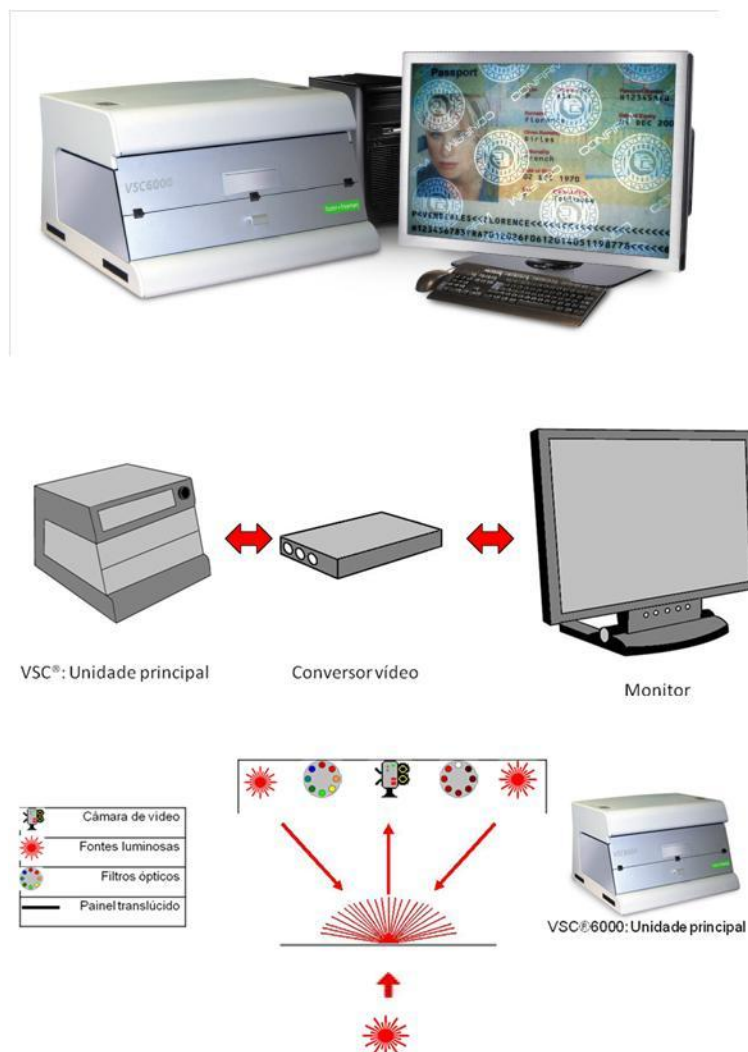


Figura 9. Comparador Vídeo Espectral VSC® 6000 da empresa Foster & Freeman, seus componentes e funcionamento da unidade principal. Fonte: VSC®6000 - Comparador Vídeo Espectral: Manual de Hardware.³⁸

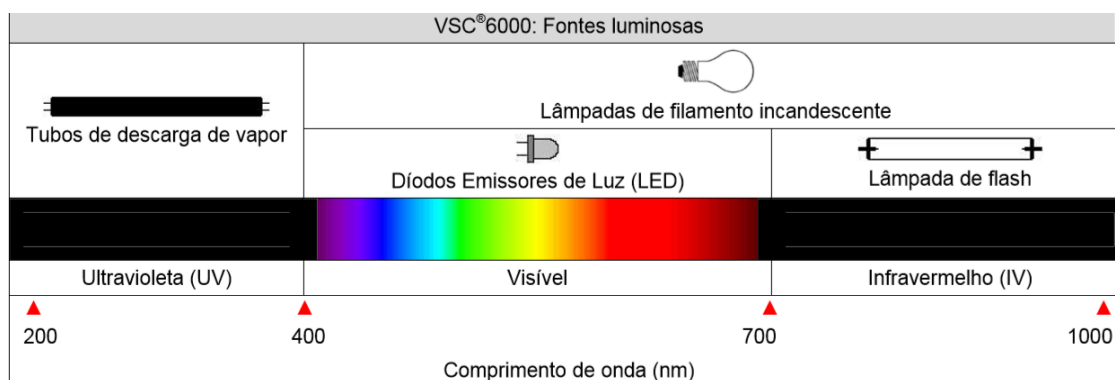


Figura 10. Fontes luminosas do VSC®6000. Fonte: VSC®6000 - Comparador Vídeo Espectral: Manual de Hardware.³⁸

1.2.1. Microespectroscopia Raman (RM)

A Espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que proporciona em poucos segundos informações químicas e estruturais sobre quase qualquer material ou composto orgânico e/ou inorgânico, permitindo assim sua identificação. O método se baseia no exame da luz espalhada após a incidência de uma potente fonte de laser de radiação monocromática, com comprimento de onda de excitação nas regiões UV, visível ou IV próximo.³⁹

O efeito Raman nada mais é do que o espalhamento inelástico de luz pela matéria, podendo haver aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro espalhador.⁴⁰ Esse efeito foi previsto teoricamente em 1923 por A. Smekal⁴¹, utilizando a teoria quântica. Contudo, somente em 1928 a observação experimental do fenômeno e sua explicação foram dadas pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman⁴², durante um encontro da Associação de Ciências do Sul da Índia. Raman realizou uma série de experimentos para estudar a radiação espalhada por várias amostras sólidas transparentes, líquidas e gasosas, utilizando a radiação de uma lâmpada de mercúrio para excitar as amostras. Após verificar a luz espalhada por um espectrógrafo, Raman observou que algumas linhas e bandas apareciam deslocadas em relação ao espectro original da lâmpada e que essas novas linhas dependiam da substância utilizada, e ainda, que a diferença de frequência entre a radiação incidente e a espalhada para várias linhas do espectro da radiação espalhada eram iguais às frequências da banda de absorção infravermelha da própria substância. Com isso, Raman concluiu que os deslocamentos de frequências observados nada mais eram que frequências de oscilação dos átomos de uma molécula, que dependiam das ligações químicas e da geometria das moléculas.⁴⁰ Este trabalho o levou a ganhar o Prêmio Nobel de Física em 1930.

Toda vez que uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio uma fração da luz é refletida, enquanto o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada.⁴³ Na **Figura 11** o diagrama de energia mostra que, quando a luz é espalhada sem mudança nos níveis de energia vibracional ou rotacional da molécula, ocorre um processo elástico chamado espalhamento Rayleigh; quando ocorre alteração no estado vibracional ou

rotacional da molécula (características do material analisado e independentes da frequência da luz incidente), com transferência de energia, ocorre um processo inelástico chamado espalhamento Raman.³⁹

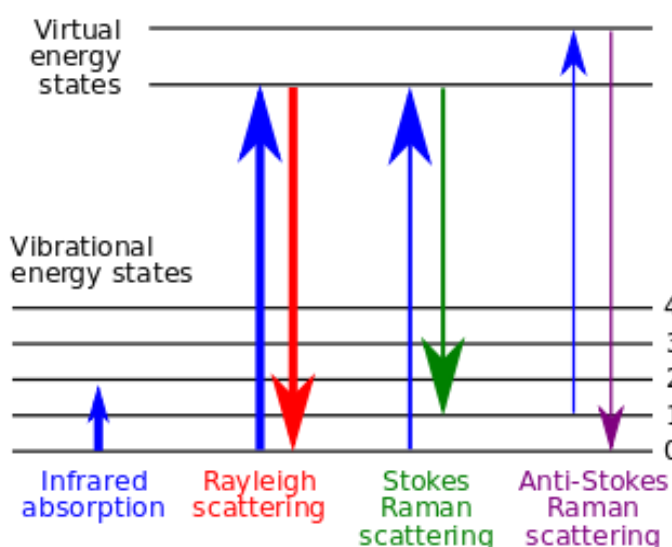


Figura 11. Diagrama de energia para espalhamentos Rayleigh e Raman.⁴⁴

A **Figura 12 (a)** mostra o que acontece quando uma amostra é irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{ex}$. Como o comprimento de onda de excitação é bem distante de uma banda de absorção, considera-se que a excitação envolve um estado virtual de energia (j), indicado pela linha tracejada na figura. Uma molécula no nível vibracional fundamental ($\nu = 0$) pode absorver um fóton de energia ($h\nu_{ex}$) e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$, lado esquerdo da **Figura 12 (a)**. Quando a radiação espalhada possui frequência menor que a radiação de excitação, ela é chamada espalhamento Stokes (em homenagem a George Gabriel Stokes, um matemático irlandês que descobriu a fluorescência em 1852), quando a radiação espalhada tem frequência maior que a radiação de excitação é chamada espalhamento anti-Stokes. As moléculas em um estado vibracional ($\nu = 1$) podem também espalhar radiação inelasticamente e produzir um sinal Raman de energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$. A radiação espalhada de mesma frequência da fonte é chamada espalhamento Rayleigh. Os deslocamentos de frequência da radiação espalhada inelasticamente, dados pela **Equação 1**, correspondem à frequência vibracional ν_v .³⁹

$$(\nu_{ex} + \nu_v) - \nu_{ex} = \nu_v \text{ e } (\nu_{ex} - \nu_v) - \nu_{ex} = -\nu_v \quad \text{Equação 1}$$

O espectro Raman simplificado correspondente às transições mostradas é dado na **Figura 12 (b)**. Cada material terá um conjunto de valores ν_v característicos de sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas que ela forma.³⁹

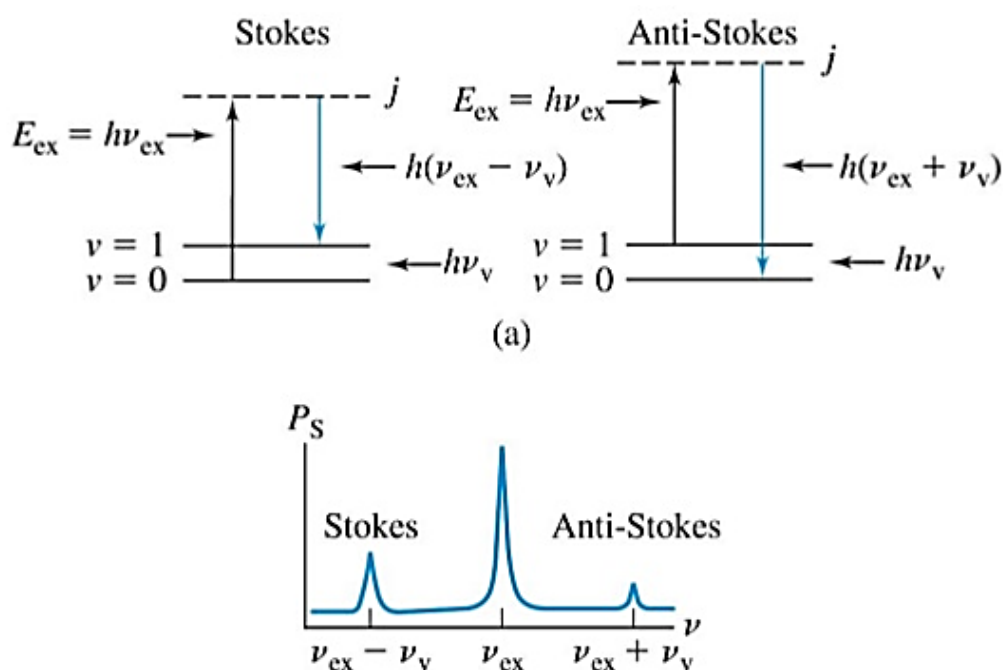


Figura 12. Origem dos espectros Raman.³⁹

As diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material, e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, obter informação sobre a geometria molecular, interações entre as espécies químicas presentes, entre outras coisas, permitindo inclusive a diferenciação de polímeros (substâncias com diferentes estruturas, diferentes propriedades e mesma fórmula química).

A explicação clássica do efeito Raman está no fato de que toda vez que uma radiação incidente com campo elétrico \vec{E} interage com um meio material, induz um momento de dipolo \vec{P} neste meio. Com isso, os elétrons do material começam a vibrar com a mesma frequência da radiação incidente. Devido a esta vibração, a polarizabilidade α varia com a distância devido a um modo normal de vibração Q do material. O momento de dipolo induzido no material é dado, em primeira ordem por:⁴⁰

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Equação 2

onde α é conhecida como polarizabilidade eletrônica e mede a facilidade que a nuvem eletrônica tem para se deformar e originar dipolo. A polarizabilidade varia com as vibrações do sistema e pode ser expressa por uma expansão em Taylor dada por:⁴⁰

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots$$

Equação 3

A derivada em Q é tomada na posição de equilíbrio. Considerando que o campo elétrico interagente e o modo normal de vibração do material sejam dados por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad \text{e} \quad Q = Q_0 \cos \omega t$$

Equação 4

Onde:

ω_0 e ω representam a frequência da radiação incidente e do modo normal de vibração, respectivamente.

Fazendo as devidas substituições, obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t$$

Equação 5

Usando as manipulações trigonométricas necessárias, podemos observar que:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t]$$

Equação 6

Na **Equação 6**, o primeiro termo refere-se ao espalhamento elástico da luz, pois a polarização oscilante tem a mesma frequência que a radiação incidente; tal efeito é chamado de espalhamento Rayleigh. O segundo termo descreve o espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), nos quais a frequência do sistema oscilante é diminuída ou aumentada de ω , respectivamente. O próximo termo é referente ao espalhamento Raman de segunda ordem, no qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado, e assim sucessivamente.⁴³

Para se realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector, **Figura 13**. Conforme mostrado na **Equação 6**, a radiação incidente utilizada para excitação deve ter frequência muito bem definida ω_i . Na época da descoberta do efeito Raman, a técnica era limitada pela dificuldade de obtenção de uma boa e intensa fonte de luz monocromática, que foi conseguida após a invenção do laser em 1960, pelo físico norte-americano Theodore Maiman.⁴⁵ Geralmente lasers de gás produzem radiação com monocromaticidade e estabilidade suficientes. Os sistemas dispersivos mais utilizados são os espectrômetros que operam com associações de duas e três grades de difração dispostas em série; e com o advento das câmeras de CCD foi possível sua ampla utilização como detectores da radiação dispersada, trabalhando acopladas opticamente às grades de difração.⁴³

Os espectros Raman são representados na forma de gráfico, como os mostrados na **Figura 14**. O eixo das abscissas mostra a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada (chamada de deslocamento Raman), cuja unidade é expressa em unidades de inverso de centímetros cm^{-1} . No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, geralmente representada em unidades arbitrárias (u.a.), dependentes de parâmetros experimentais.⁴³

Segundo a lei de distribuição de energia de Maxwell-Boltzman, à temperatura ambiente, 99% das moléculas se encontram em um estado vibracional de menor energia, então a probabilidade de ocorrerem transferências de energia que resultem em espalhamentos Raman Stokes é muito maior que o aparecimento de espalhamentos anti-Stokes; em razão disso, a intensidade da Raman Stokes é da ordem de 100 vezes superior à anti-Stokes, **Figura 14 a**, o que faz com que habitualmente se trabalhe medindo apenas o efeito Stokes, que por comodidade fica situado na parte positiva do eixo no gráfico, **Figura 14 b**.

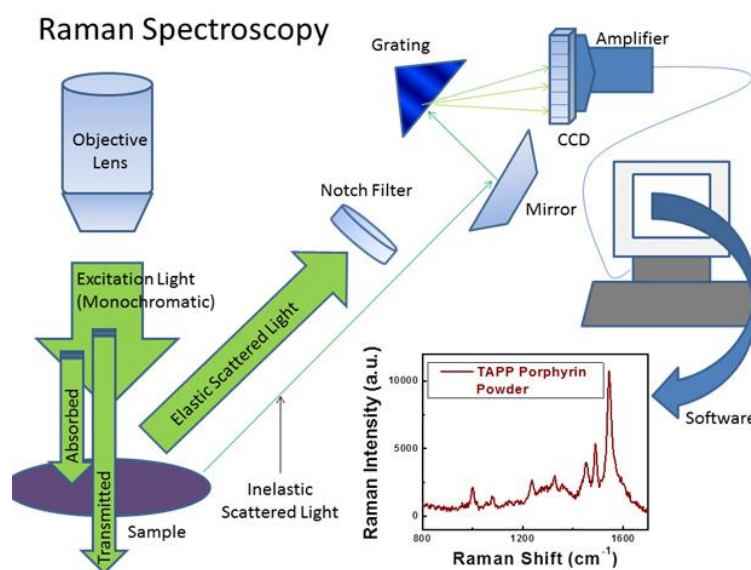


Figura 13. Esquema para aquisição dos espectros Raman.⁴⁶

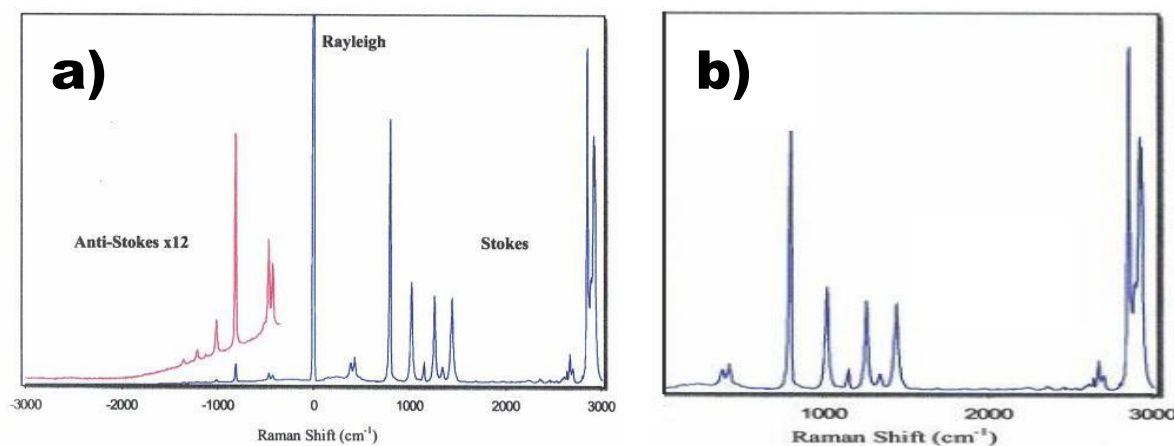


Figura 14. Espectro Raman do ciclohexano: a) com os espalhamentos Stokes e anti-Stokes e b) mostrando apenas o espalhamento Stokes.⁴⁷

Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional, **Figura 15**, no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman, a qual permite o estudo de áreas de até $1\mu\text{m}$ (10^{-6}m) de diâmetro.

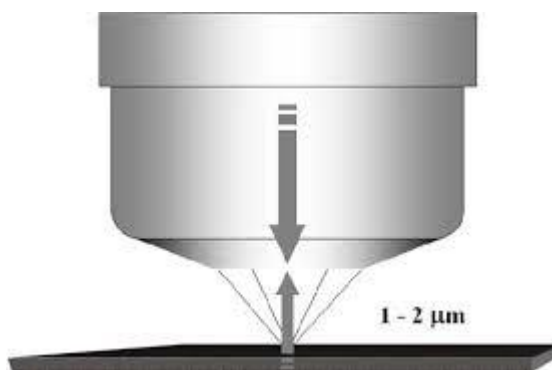


Figura 15. Esquema para Microscopia Raman.⁴⁸

Quando a natureza do material analisado, unido ao efeito Raman, produz um efeito de fluorescência que pode chegar a mascarar as bandas Raman, pode ser interessante medir o espectro anti-Stokes, já que nestas frequências, ainda que o efeito Raman seja menos intenso, o efeito da fluorescência também será.

Uma das grandes vantagens da tecnologia Raman é sua possibilidade de identificação rápida dos materiais. A técnica pode ser realizada diretamente sobre o material a se analisar, ou até mesmo em material acondicionado em sacos plásticos

ou vidro, sem a necessidade de qualquer preparação prévia. O exame é rápido, não invasivo e não destrutivo, permitindo a direta identificação e caracterização baseada nas características moleculares inerentes de cada material. Vários trabalhos utilizando a MR para análise de documentos têm fornecido bons resultados e bases de dados de espectros têm sido criadas com sucesso e empregadas para estabelecer uma relação entre as amostras e um modelo, marca ou fabricante. Assim, pesquisas para diferenciação entre tintas de canetas,^{20,49} visualização e determinação da sequência de traços (cruzamento de traços),^{14,50} identificação de notas falsificadas,¹⁷ discriminação entre notas autênticas e falsificadas,^{16,51} diferenciação entre tintas para carimbo⁵² e identificação de tintas utilizadas em selos,⁵³ vêm mostrando que a técnica é uma poderosa ferramenta com potencial aplicação em ciências forenses.

1.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As pesquisas com microscopia de ponta de prova se iniciaram em 1981, com a invenção do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM), por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, trabalhando para a IBM.⁵⁴ Por meio deste microscópio foi possível observar a imagem de nuvens eletrônicas de átomos individuais em superfícies condutoras. O STM trabalha monitorando a corrente de tunelamento e usando o sinal, através de um ciclo de feedback, para manter sua ponta muito perto da superfície da amostra ao mesmo tempo que é digitalizado através da superfície em eixos X e Y, num padrão de quadro, **Figura 16**.⁵⁵ Neste microscópio uma ponta de tungstênio muito fina é posicionada quase tocando a superfície da amostra condutora. Quando a distância d de separação entre ponta-amostra se aproxima de 10\AA , os elétrons da superfície da amostra começam a tunelar para a ponta e vice versa, dependendo da polaridade de voltagem aplicada entre as mesmas, com isso gerando uma corrente (corrente de tunelamento).

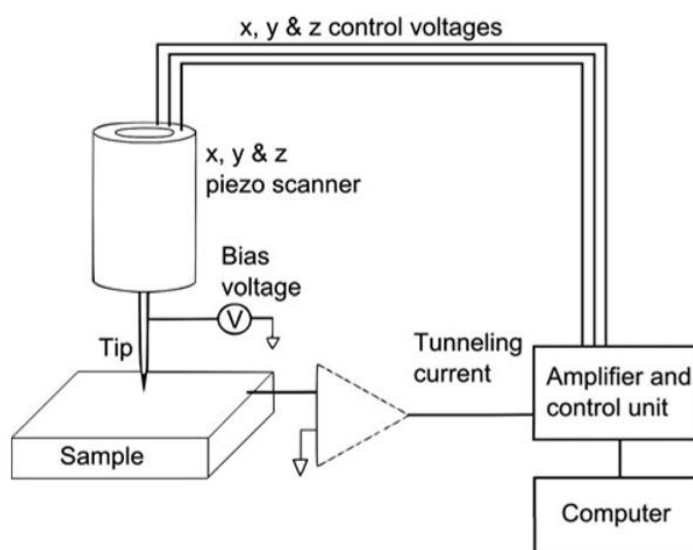


Figura 16. Esquema simplificado de um Scanning Tunneling Microscope (STM).⁵⁴

Quando o STM foi inventado, a estrutura atômica só podia ser observada indiretamente, através de padrões de difração, enquanto o STM podia fazê-lo diretamente imageando átomos individuais. Parecia incrível que o STM podia fazer isso sendo apenas um pequeno instrumento, suspenso por molas para controlar as vibrações; e Binnig e Rohrer dividiram em 1986 o Prêmio Nobel de Física pelo projeto do microscópio de corrente de tunelamento.

Em 1986 Binnig, Quate e Gerber publicaram um trabalho intitulado “Atomic Force Microscope”. Neste trabalho eles descreveram como substituíram o fio da sonda de tunelamento de um STM por uma alavanca feita pela colagem cuidadosa de um minúsculo diamante sobre a extremidade de uma mola feita de uma tira fina de ouro. Este foi o cantilever do primeiro MFA. No trabalho, Binnig et al. propuseram que a AFM pode ser melhorada por meio de vibração do cantilever sobre a superfície. Este primeiro instrumento impulsionou o campo da AFM. O instrumento e a primeira imagem gravada no AFM são mostrados na **Figura 17**.

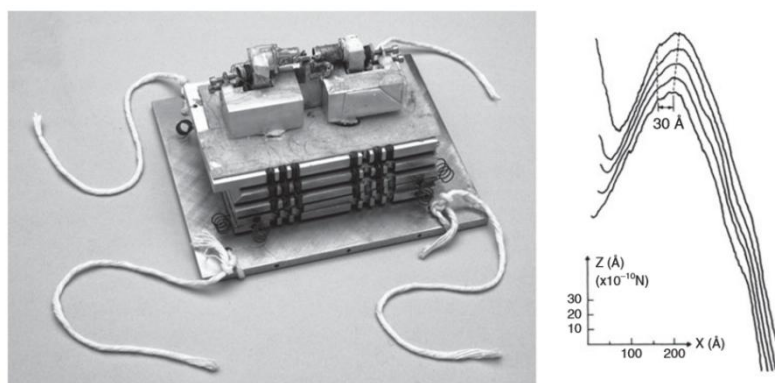


Fig. 1.5. The first AFM instrument built by Binnig, Quate and Gerber in the Science Museum, London (image copyright Science Museum/SSPL), and the first AFM image – reprinted with permission from¹⁹. Copyright 1986 by the American Physical Society.

Figura 17. O primeiro AFM construído por Binnig, Quate e Gerber, e a primeira imagem de AFM.⁵⁴

Devido ao alto interesse pelo AFM, vários instrumentos comerciais começaram a ser produzidos, e o primeiro já estava disponível a partir de 1988. O AFM e o STM são muitas vezes referidos como microscópios de varredura por sonda (SPM). Entretanto, desde o seu desenvolvimento, o AFM foi modificado para medir um grande número de diferentes propriedades e realizar diversas análises adicionais, isto combinado com técnicas de maior flexibilidade em termos de amostra, faz do AFM hoje muito mais utilizado que o STM.

A Microscopia de Força Atômica é uma técnica incrível que permite ver e medir a estrutura de superfícies com resolução e precisão sem precedentes. Um AFM permite, por exemplo, obter imagens que mostram o arranjo dos átomos individuais numa amostra, ou observar a estrutura de moléculas individuais. O AFM é bastante diferente de outros microscópios, porque não produz uma imagem por focagem de luz ou de elétrons sobre uma superfície, como um microscópio óptico ou eletrônico o equipamento "sente" fisicamente a superfície da amostra com uma sonda afiada e constrói um mapa da superfície da amostra.

O microscópio de força atômica opera utilizando uma combinação dos princípios do microscópio de varredura por tunelamento e do perfilômetro, e usa muitos dos elementos originalmente desenvolvidos para o STM. Esses elementos comuns são: os sistemas de varredura, de aproximação ponta-amostra, de controle e de aquisição e processamento de dados, por esse motivo, as vezes, é considerado como um modo de operação, e em alguns casos uma simples troca de cabeças (de

tunelamento ou força atômica) irá caracterizar um ou outro equipamento.

O princípio básico de funcionamento dos microscópios de varredura por força (SFM) é ilustrado na **Figura 18**. Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de um décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, é necessário um sistema de detecção ultra sensível, que consiste numa agulha fixada na ponta de uma haste (cantilever) com baixa constante de mola, assim a deflexão no cantilever causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantilever deflete devido a topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantilever nos eixos x, y e z, reconstrói-se a imagem, por intermédio de software;⁵⁶ estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra, ou seja, o AFM usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície.⁵⁷ No modo contato, a força que o cantilever exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades (medida de altura, rugosidade, força lateral, etc.) do material sendo analisado.

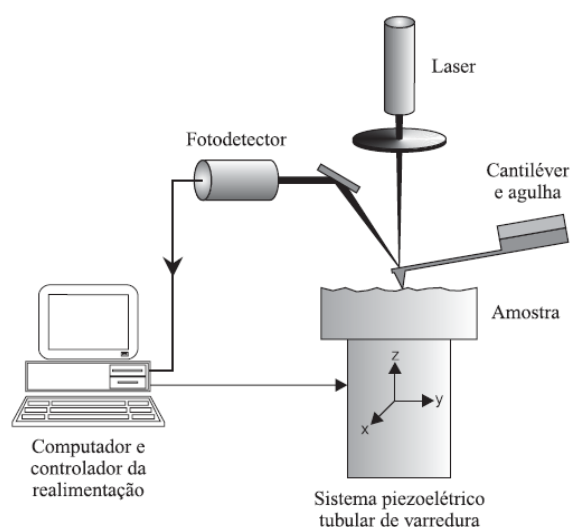


Figura 18. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força - SFM.⁵⁵

O cantilever é usualmente constituído de uma ou mais hastes de silício ou nitreto de silício com comprimentos de 100 a 500 μm e espessura entre 0,5 a 5 μm e a agulha deve possuir alguns micra de comprimento, e diâmetro menor que 400 Å. A **Figura 19** mostra uma imagem obtida com microscopia eletrônica de varredura de um cantiléver de nitreto de silício com agulha acoplada. O cantilever deve possuir um valor de constante de mola baixo (menor do que a constante de mola efetiva que mantém os átomos da amostra juntos); essa constante de mola é determinada pelas propriedades geométricas (comprimento, largura e espessura) e pelo módulo elástico do material do cantiléver. Na prática, existem cantilevers comerciais com uma variedade de constantes de mola, desde 0,01 até 100 N/m, oferecendo uma vasta gama de opções de medida para uma infinidade de materiais.⁵⁵

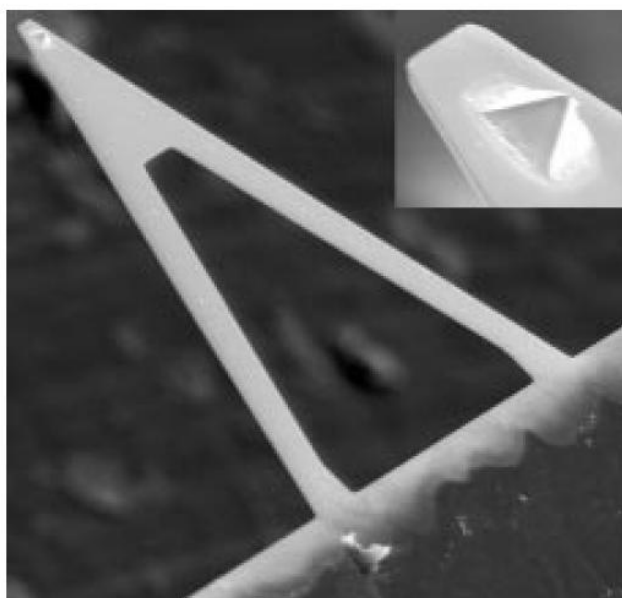


Figura 19. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um cantilever de nitreto de silício com agulha acoplada (em detalhe).⁵⁵

O sistema de varredura é formado por um sistema de varredura piezoelétrico que gera a movimentação necessária (x, y e z) para obtenção de imagens topográficas nas 3 dimensões e medidas de força, como mostrado na **Figura 18**. Esse sistema piezoelétrico é um dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma voltagem é aplicada entre seus eletrodos. Os sistemas de varredura piezoelétricos para AFM podem movimentar em três direções

de forma a varrer dimensões desde alguns Angstroms até centenas de micra nos eixos X e Y e no eixo vertical Z de décimos de Angstroms a alguns micra.

Vários tipos de forças contribuem para a deflexão de um cantiléver em um AFM. Na **Figura 20** pode-se observar esta relação, a qual permite avaliar o regime e o modo de trabalho do sistema. Desta forma, a distância agulha-amostra determina o modo de operação do microscópio.

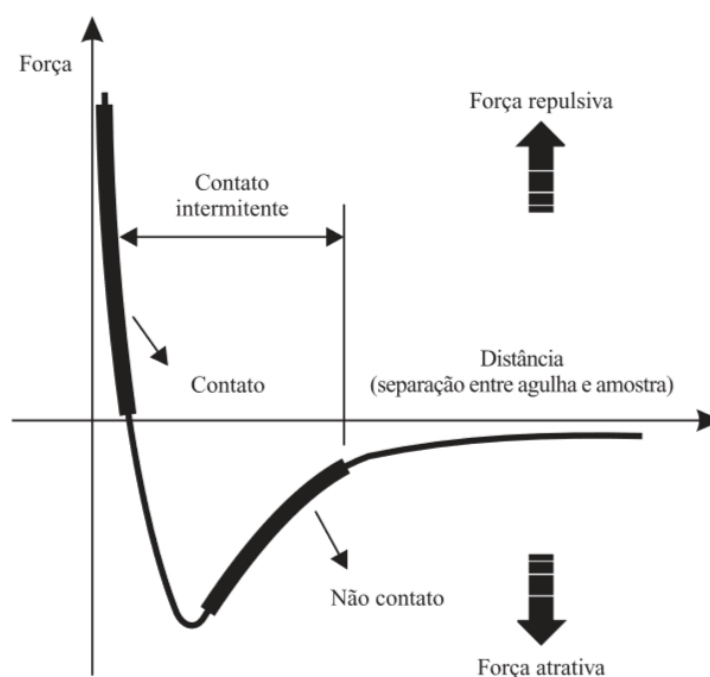


Figura 20. Curva de força pela distância de separação entre a agulha e amostra.⁵⁵

A força que a amostra exerce sobre a ponteira, é determinada pela deflexão do cantilever, dada pela lei de Hooke, **Equação 2**, sendo x o deslocamento do cantilever e k a sua constante de mola própria, determinada pelas características de construção.

$$F = - k x, \quad \text{Equação 7}$$

Os modos de fazer as imagens (modos de varredura ou de operação)

referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. O cantiléver e a agulha são os elementos sensores do AFM; a agulha, colocada no final do cantiléver, mapeia a amostra e o cantiléver mede a força de interação entre a amostra e a agulha. Para imagens de topografia normal, a agulha é colocada em contato contínuo ou intermitente com a amostra sendo varrida ou arrastada sobre a sua superfície.⁴⁵ Estes modos de fazer imagens podem ser: modo contato, contato intermitente e modo não contato, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra, **Figura 21**. No modo contato, a sonda permanece em constante contato com a superfície da amostra e as interações entre ponta e a amostra se associam com uma força constante. Devido à atuação da ponta sobre a amostra, a natureza das interações entre a sonda e superfície da mesma podem ser avaliadas; este modo de operação é o único que permite a obtenção de resolução atômica.⁵⁸

No modo contato intermitente a ponta oscila nas proximidades de seu valor fundamental de ressonância, um componente piezelétrico presente acima da ponta é empregado para se ajustar à amplitude de oscilação da sonda que varre toda a superfície, e são medidos os desvios na frequência de oscilação ou da amplitude da oscilação, graças ao estabelecimento das interações entre a sonda e a superfície do material e com relação aos tipos dos materiais presentes na amostra.⁴⁷ Este modo é mais brando que o modo de contato, pois a sonda não é arrastada ao longo da superfície da amostra, exigindo-se mais tempo para realização da digitalização da imagem.

No modo de operação não contato, a ponta oscila ao longo de um valor ligeiramente maior ao de sua frequência de ressonância, sendo que o valor associado a essa frequência é reduzido quando a ponta se aproxima da superfície. A distância média entre a ponta e amostra é medida quando a frequência de oscilação ou a amplitude é mantida constante, podendo ser obtida uma imagem da superfície.⁵⁹ O valor da força que se relaciona com a interação entre a ponta e a superfície da amostra é pequeno, garantindo maior vida útil à ponta, mas a resolução obtida neste modo de operação não é muito grande.

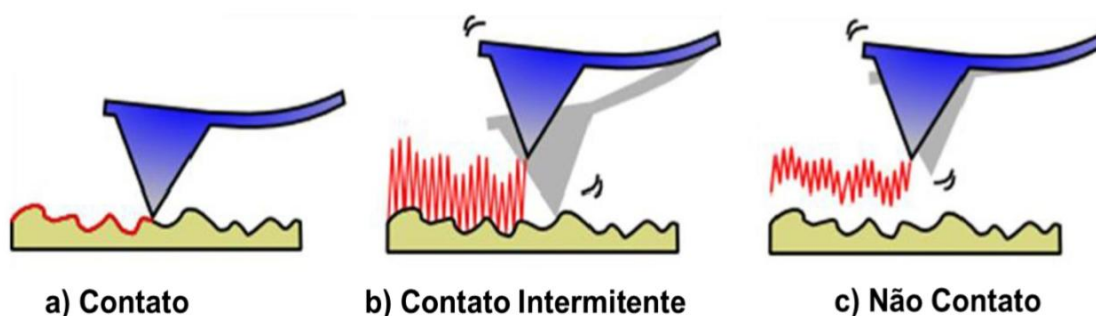


Figura 21. Esquema dos modos de varredura do AFM.⁶⁰

O primeiro AFM para escala comercial, com produção em série, foi apresentado em 1989. Desde então, o número de publicações enfatizando os trabalhos com a técnica tem crescido significativamente. A Microscopia de Força Atômica, devido à sua maior resolução e menor custo comparada às microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, têm recebido uma grande quantidade de estudos e investimentos nos últimos anos.^{38,61} A alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de diversos materiais.

A microscopia de força atômica permite obter imagens de estruturas sob condições ambientes (sem necessidade de vácuo), e sem modificação da amostra (sem revestimento condutor).⁶² As principais vantagens do AFM, quando comparado ao SEM, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, análise por fractal, pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades, permite a medida de propriedades mecânicas do material analisado em escala nanométrica, análise de amostras imersas em meio líquido e menor custo do que os microscópios eletrônicos.³⁸

1.3. Métodos de caracterização de superfície

Uma das razões da diferença na qualidade da impressão está relacionada à qualidade da superfície do papel, que é um material bastante heterogêneo. É extremamente útil dispor de valores numéricos para comparação e análise de superfícies, seja para resumir diversas informações contidas em uma superfície tridimensional, ou mesmo para separar e classificar superfícies distintas, geradas por diferentes processos de fabricação. Muitos equipamentos têm sido desenvolvidos para tentar entender a topografia da superfície do papel, e determinar a rugosidade, em escalas macro e micro; a maioria deles se baseia em métodos mecânicos e ópticos, incluindo o AFM.

No estudo de topografia, os termos textura da superfície, rugosidade da superfície e topografia da superfície são usualmente utilizados e são equivalentes. A topografia da superfície pode ser definida como a representação geométrica das irregularidades da superfície.¹⁰ É extremamente útil poder dispor de valores numéricos para comparação e análise de superfícies, seja para resumir diversas informações contidas em uma superfície tridimensional, ou mesmo para separar e classificar superfícies distintas, geradas por diferentes processos de fabricação. Dentre os parâmetros de qualidade superficial, os dois mais utilizados são a rugosidade e o erro de forma. A rugosidade consiste nas irregularidades de pequena escala de uma superfície (irregularidades localizadas próximas umas das outras), enquanto o erro de forma está relacionado com o formato geral de uma superfície, sendo uma medida do desvio de forma de uma superfície de sua forma ideal (por exemplo, plana, cilíndrica ou esférica). O termo “ondulação” é relativo às irregularidades mais espaçadas, ou seja, toda ondulação periódica que esteja em uma escala intermediária entre a rugosidade e o erro de forma. Toda onda ou função periódica de qualquer natureza, assim como o perfil de superfície retratado pela rugosidade, pode ser descrito de formas espectrais; o espectro da função periódica está relacionado com a distribuição estatística de seus valores, no caso da rugosidade, com a curva de distribuição das amplitudes do perfil analisado.

A **Figura 22** exemplifica a separação de um perfil topográfico de um material qualquer, em erro de forma, ondulação e rugosidade por AFM.

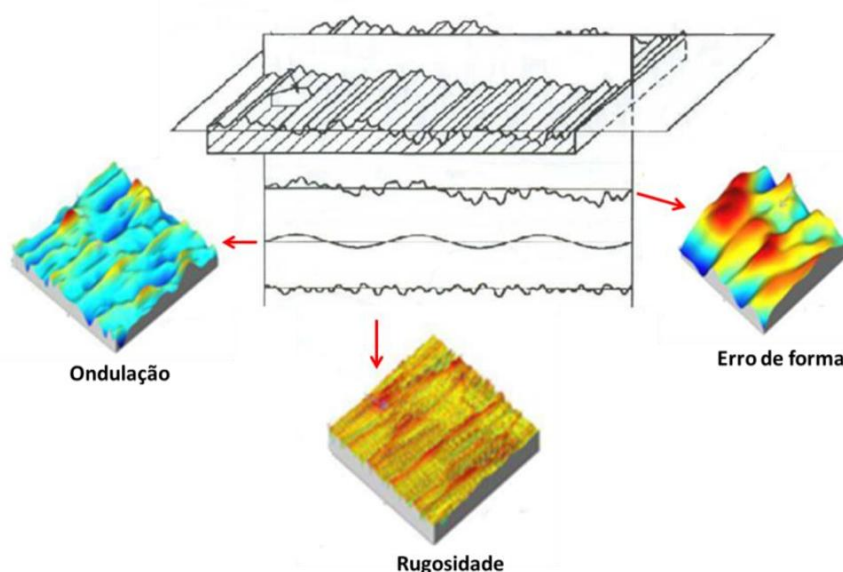


Figura 22. Diagrama esquemático das características do perfil topográfico nos componentes da textura da superfície.⁶³

A textura da superfície não pode ser medida diretamente e existem diversos parâmetros para caracterizá-la:

- Parâmetros de amplitude: definidos somente pelas alturas dos picos ou vales (ou ambos), de desvios do perfil, sem considerar seus espaçamentos pela superfície. Os parâmetros de superfície podem se referir à rugosidade ou à ondulação.
- Parâmetros de espaçamento: determinados somente pelo espaçamento dos desvios do perfil ao longo da superfície.
- Parâmetros híbridos: determinados pela amplitude e pelo espaçamento, em combinação.¹⁰

Os parâmetros de superfície podem ser calculados para a superfície topográfica tridimensional (3D). A assimetria (SSK) é determinada pela **Equação 3**, do software de avaliação de dados WITec que mede a diferença de simetria do perfil em relação ao plano médio:

$$SSK = \frac{1}{\langle MN \rangle SQ^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} [z(x_i, y_j) - \bar{z}]^3$$

Equação 8

Onde, M e N = número de pontos de dados em X e Y,

SQ = desvio médio quadrático

Z = altura da superfície em relação ao plano médio.

Em geral, quando $SSK \cong$ zero, sugere uma distribuição de dados simétrica ou mesmo em torno do plano médio; quando $SSK \neq$ zero, uma distribuição assimétrica é sugerida, onde uma superfície plana com pequenos picos ($SSK > 0$) ou pequenos vales ($SSK < 0$) pode ser observada.⁹

Kurtosis (SKU) é determinado pela **Equação 4**, do software de avaliação de Dados WITec e indica se os dados estão arranjados horizontalmente ou perpendicularmente sobre a média.

$$SKU = \frac{1}{< MN > SQ^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} [z(x_i, y_j) - \bar{z}]^4$$

Equação 9

Onde, M e N = número de pontos de dados em X e Y,

SQ = desvio médio quadrático

Z = altura da superfície em relação ao plano médio.

$SKU > 3,00$ indica a presença de picos excessivamente altos ou vales profundos, por outro lado $SKU < 3,00$ indica superfícies com textura protuberante. Se as alturas da superfície estão distribuídas normalmente $SKU = 3,00$.⁶⁴

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver novos métodos analíticos, usando as técnicas de Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica, na área de Documentoscopia Forense.

2.2. Objetivos Específicos

- Diferenciar documentos e cédulas autênticos e fraudados, através das técnicas de RM e AFM;
- Diferenciar cédulas autênticas de Euro de diferentes fabricantes;
- Obter parâmetros de RM e AFM para o papel alcalino branco tipo “Office” comercial e as tintas de impressoras comuns (*inkjet*, *laser Jet*);

3. PARTE EXPERIMENTAL GERAL

3.1. Materiais

Cédulas de R\$100,00 e CNHs fraudadas, apreendidas pela Polícia Civil do Espírito Santo, foram fornecidas pela Seção de Documentoscopia do Departamento de Criminalística (DeC) da Superintendência de Polícia Técnico-Científica (SPTC).

As cédulas autênticas de R\$100,00 de U\$10,00 e U\$20,00 americanos e de €5,00 de diferentes origens foram providenciadas através de agências bancárias e as CNHs autênticas, emitidas pelo DETRAN do Espírito Santo, foram obtidas de voluntários devidamente habilitados.

Para as cédulas de R\$100,00 caseiras, produzidas a partir do escaneamento de cédulas autênticas e impressão (inkjet, laser Jet), foi utilizado papel alcalino branco tipo “Office”, marca Chamex®.

Para cada tipo de amostra (autêntica e fraudada) foram utilizados três exemplares distintos.

3.2. Instrumentação

3.2.1. Comparador Vídeo Espectral

Todas as amostras foram inicialmente avaliadas usando o Comparador Vídeo Espectral VSC® 6000 (Foster & Freeman), da Seção de Documentoscopia (DeC/SPTC/PCES), para identificação dos elementos de segurança, ou verificação de sua ausência. As amostras foram colocadas sobre a platina na cúpula do equipamento e submetidas a diferentes condições de iluminação (intensidade e ângulos de incidência) para verificação das impressões gráficas em talho doce (calcografia cilíndrica) e offset. Além disso, a amostra era excitada (com uso de filtros de câmara) em diferentes regiões do espectro eletromagnético como as faixas UV, visível e IV. Os elementos fluorescentes e luminescentes visualizados foram fotografados e a partir das imagens foram selecionadas as áreas para varredura por RM e AFM.

3.2.2. AFM

As análises por AFM e RM foram realizadas, em triplicata, utilizando um microscópio confocal Alpha 300R WITEC (Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH®, Ulm, Germany). Para as medidas por AFM, as imagens de topografia foram feitas em modo não contato (para regiões selecionadas com o uso de microscópio óptico), com cantilever de Si_3N_4 , constante nominal 42N/m, frequência de ressonância ≈ 285 kHz, taxas e áreas de scan de 0,3-1,0 Hz e 2.500 a 10.000 nm, respectivamente. Adicionalmente à topografia, as imagens de fase foram simultaneamente coletadas. Variações nas imagens de fase podem ser utilizadas para estimar as propriedades físico-químicas dos documentos e cédulas analisados.⁶⁵ Para avaliar a rugosidade da imagem topográfica foram usados parâmetros de amplitude, definidos pelas alturas dos picos de desvios do perfil (pico-pico), e os parâmetros de rugosidade tridimensional assimetria (SSK) e Curtose (SKU). Em geral, para manter a uniformidade de todas as análises, sempre foi utilizada a mesma área de varredura, uma vez que o tamanho da área interfere na análise.⁶⁶ Para cada imagem por AFM, uma imagem por microscopia óptica (MO) foi também reportada, mantendo-se constante a posição da amostra, mantendo-se assim, a integridade e uniformidade das análises.

3.2.3. RM

As análises de RM foram realizadas sempre na mesma região das medidas por AFM. Os espectros foram obtidos usando fonte de excitação de laser Nd-YAG ($\lambda = 532$ nm), lente com aumento de 63x, com 25 acumulações. Para cada espectro foi usado um tempo de integração de 0,01s. A **Figura 23** mostra o esquema de operação do Microscópio WITEC Alpha 300R acoplado com AFM e RM.

Foram analisadas as mesmas áreas, tanto para os documentos fraudados quanto para os originais.

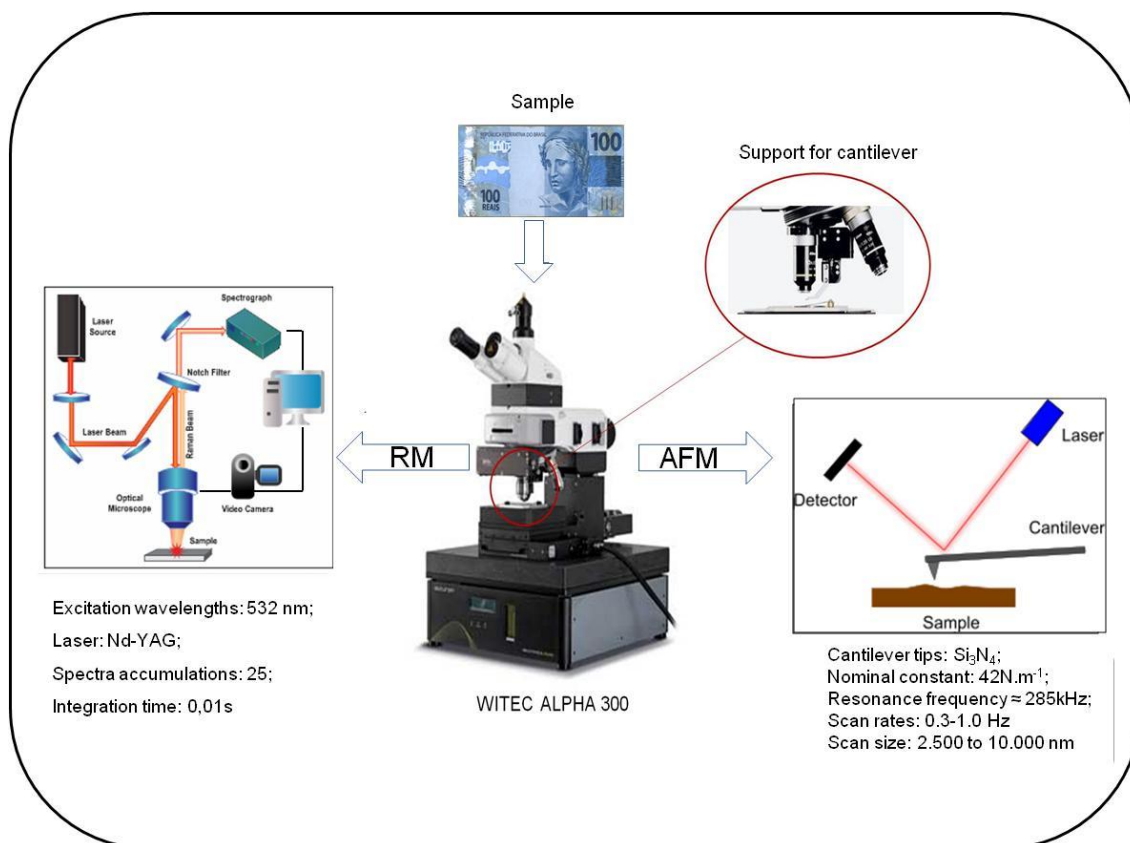


Figura 23. Esquema de operação do Microscópio WITEC Alpha 300R. AFM (*Atomic Force Microscopy*) e RM (*Raman microscopy*).

4. ANÁLISE DE CNH E CÉDULAS DE REAL, EURO E DÓLAR UTILIZANDO AFM.

4.1. Introdução

A caracterização morfológica e topográfica de micro e nanoestruturas de superfícies é de indiscutível relevância para diversos ramos da pesquisa. Dentre as técnicas utilizadas para esse fim, merece destaque a microscopia de força atômica. Sua versatilidade não só permite a avaliação de uma ampla gama de materiais, como também efetua cálculos, gráficos e análise de: auto-covariância de estruturas periódicas; alturas e profundidades de superfície de uma imagem, de sub-áreas ou de várias imagens; fractal; análise de grãos (contorno, alturas, declives e estatísticas); rugosidade; perfil e dureza, e ainda pode ser utilizado em áreas como a nanolitografia e a nanomanipulação. Desde sua invenção em 1986, o AFM tem encontrado aplicação generalizada por pesquisadores que desejam imagens das superfícies em escalas de comprimento de dezenas de microns até distâncias atômicas.

A habilidade do AFM de adquirir imagens em condições ambientes ou em solução foi considerada ideal para este estudo. A resolução deste microscópio depende diretamente da dimensão da sonda de varredura, geralmente de Si ou SiN_x , e esta é uma técnica que possibilita estudar interações tanto inter como intra-moleculares de macromoléculas sintéticas e biológicas complexas com alto grau de precisão espacial ($\sim\text{nm}$) e resolução de força ($\sim\text{pN}$), respectivamente.⁵⁰

O microscópio de força atômica é muito útil para medição de forças intermoleculares, pois tem resolução de força da ordem de piconewton e resolução espacial da ordem de nanômetros. A resolução de força do AFM é várias ordens de grandeza maior que a mais fraca ligação química. Isto sugere que é possível medir interações moleculares individuais.⁵⁰ Um AFM, permite-nos, por exemplo, obter imagens que mostram o arranjo dos átomos individuais numa amostra, ou ver a estrutura de moléculas individuais.

A primeira parte do estudo consistiu em analisar amostras de CNH autênticas e fraudadas, cédulas de Real autênticas e fraudadas e cédulas autênticas de Euro e Dólar.

4.2. Objetivo Geral

Identificar os documentos autênticos e fraudados e determinar parâmetros para sua diferenciação utilizando AFM.

4.3. Objetivos Específicos

- Predizer o tipo de papel utilizado na produção dos documentos e cédulas fraudados;
- Diferenciar cédulas autênticas de Euro de diferentes fabricantes e de Dólar de diferentes valores;
- Obter parâmetros de AFM para o papel alcalino branco tipo “Office” comercial.

4.4. Resultados e Discussão

Três diferentes áreas da CNH (autêntica e fraudada) foram selecionadas para o estudo, como mostrado na **Figura 24A e 24C: i)** na região superior esquerda do verso (a calcografia cilíndrica que contém as armas da república em positivo); **ii)** na região inferior esquerda do verso correspondendo a numeração sequencial tipográfica impressa com tinta preta fluorescente; e **iii)** na região central do anverso que é a fibra colorida impregnada à massa do papel durante o processo de fabricação.

Os resultados obtidos evidenciam as diferenças topográficas entre a CNH autêntica e a fraudada. As CNHs autênticas, **Figura 24A1–6**, são produzidas com papéis especiais (papéis de segurança), isentos de branqueador ótico, não fluorescentes, compostos de massa com reação química a solventes, com gramatura de 94 ± 4 g/m², incorporação de fibras e impressões gráficas em alto e baixo relevo.¹⁰ O processo de produção refinado e os aditivos utilizados conferem uma imagem topográfica mais uniforme; o SSK e SKU médio de ≈ -0.50 (-0.55 a 0.54) e ≈ 3 (2.52 a 4.35) indicam uma distribuição uniforme da superfície, mesmo para as regiões de calcografia (talho doce). A altura pico-pico de 3063.41 nm no Brasão de Armas da República reflete o alto relevo da região de calcografia (impressão pastosa sob alta pressão e temperatura), caracterizada pela grande deposição de tinta sobre o papel. O valor de pico-pico de 6368,42 nm para a fibra no anverso do documento caracteriza o elemento físico incorporado na polpa do papel na fase final de sua fabricação, só encontrado nos documentos autênticos.¹²

Por outro lado, os documentos fraudados, **Figura 24C1-6**, apresentaram maior dispersão do valor de SSK (de -0,94 a 0,23) e um $SKU > 3$ (3,56 a 4,84), o que reporta uma superfície irregular com picos e vales extremos. Estudos de caracterização de papel para impressão reportam valores de SSK de -0,54 e $SKU > 3$ para o papel do tipo “Office”, que são similares aos observados neste trabalho.¹⁰ O valor baixo de 762.96 nm para a altura pico-pico na região do Brasão de Armas da República e 2278.69 nm para o desenho da fibra no anverso demonstram uma textura sem a presença de altos picos ou vales profundos, indicando que, apesar de uma maior deposição de tinta nessas superfícies quando comparado a outras regiões do documento, estes ainda não conseguem simular a calcografia e a fibra

incorporada nos documentos originais. Além disso, a imagem topográfica obtida na região calcográfica autêntica é notoriamente diferente da região falsificada.

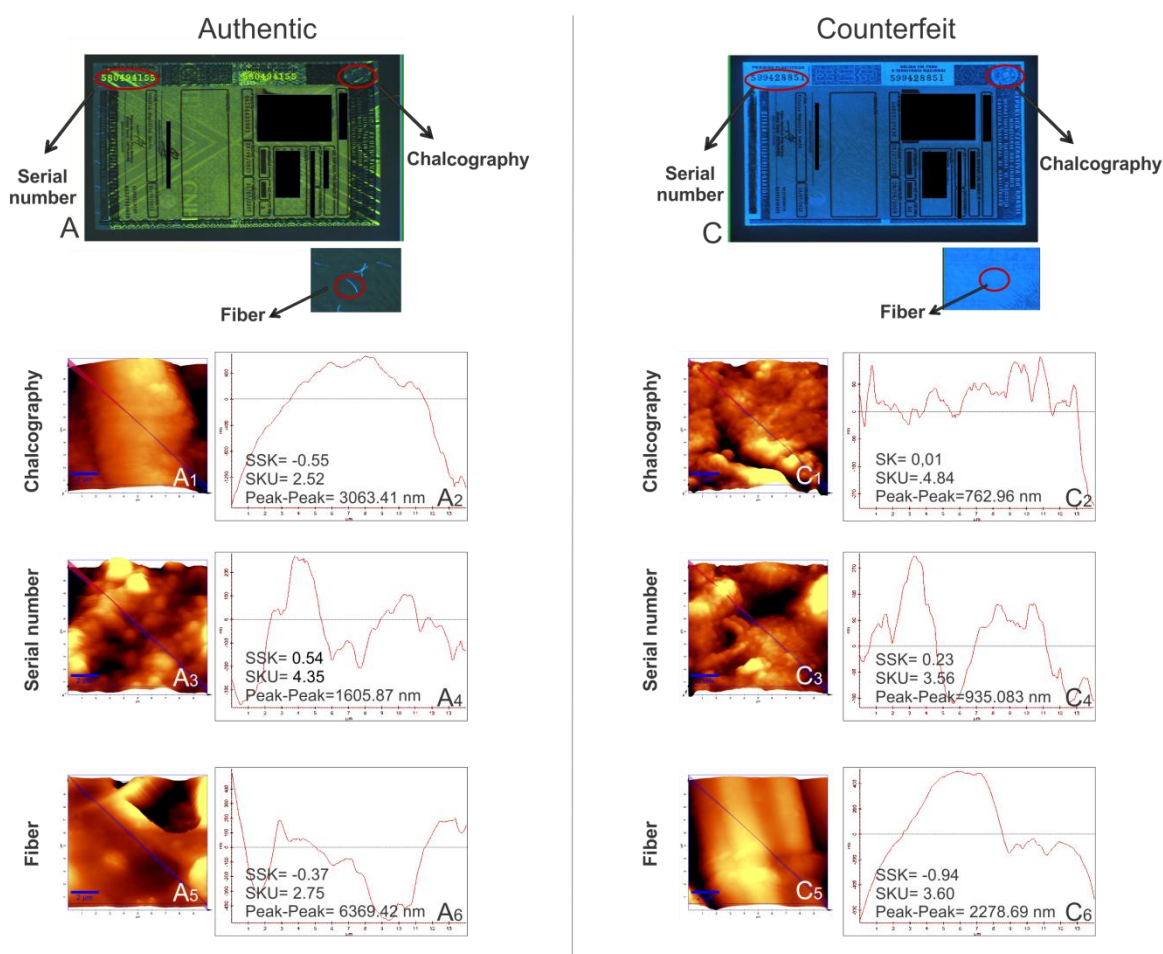


Figura 24. Análise por VSC (3A e 3C) e imagens topográficas usando AFM (3A_n e 3C_n, onde n = 1-5) da superfície da CNH autêntica e fraudada. Cada região do documento analisada é indicada na Figura, onde a letra A representa os documentos autênticos enquanto que a C representa os documentos contrafeitos. Gráfico em *cross-section* ao longo da linha da topografia, com os valores de SSK, SKU e altura pico-pico são também reportados (Figuras A_n e C_n com n = 2,4 e 6). A linha tracejada indica o zero ao longo do eixo Y.

Para as cédulas de R\$100,00 (autêntica e fraudada) foram selecionadas três áreas para estudo, como mostrado na **Figura 25: i)** o quebra-cabeça na região superior esquerda do verso (técnica See-through); **ii)** o numeral no canto superior direito do verso, que contém a calcografia cilíndrica em positivo e **iii)** na região superior esquerda do anverso, a microimpressão no numeral indicativo do valor da nota.

As imagens de topografia (**Figura 25: An e Cn** onde $n = 1, 3 \text{ e } 5$), reportam uma maior rugosidade para a cédula autêntica. A seção transversal referente à imagem de topografia mostra para os elementos de segurança da cédula autêntica (**Figuras 25 A 1,3,5**), referentes à impressão em alto-relevo, regiões de calcografia e as microletras, valores maiores da altura pico-pico. A região calcográfica também se destaca por apresentar valor de $SSK \approx 0$ (0.21). Para a regiões não-calcográficas, como na marca d'água, foi observado um altura pico-pico menor, $SSK < 0$ e $SKU > 3$ (4.88), indicando a formação de vales na superfície da imagem topográfica (Figura 4A5). Isso se deve ao fato dessa região representar um elemento mecanográfico, caracterizado pela gravação em baixo relevo durante o processo de fabricação do papel.

Na cédula de R\$100,00 fraudada, um depósito de tinta é utilizado para simular a calcografia e os outros elementos de segurança de uma cédula autêntica, produzindo assim, valores maiores de altura pico-pico e SKU na maioria dos casos. Isso mostra que apesar de visualmente as notas serem semelhantes, os parâmetros como rugosidade (SSK) e imagem topográfica na região calcográfica são suficientes para evidenciar uma natureza diferenciada entre as duas cédulas, apresentando a cédula autêntica, um perfil topográfico mais uniforme (**Figura 25A1**).

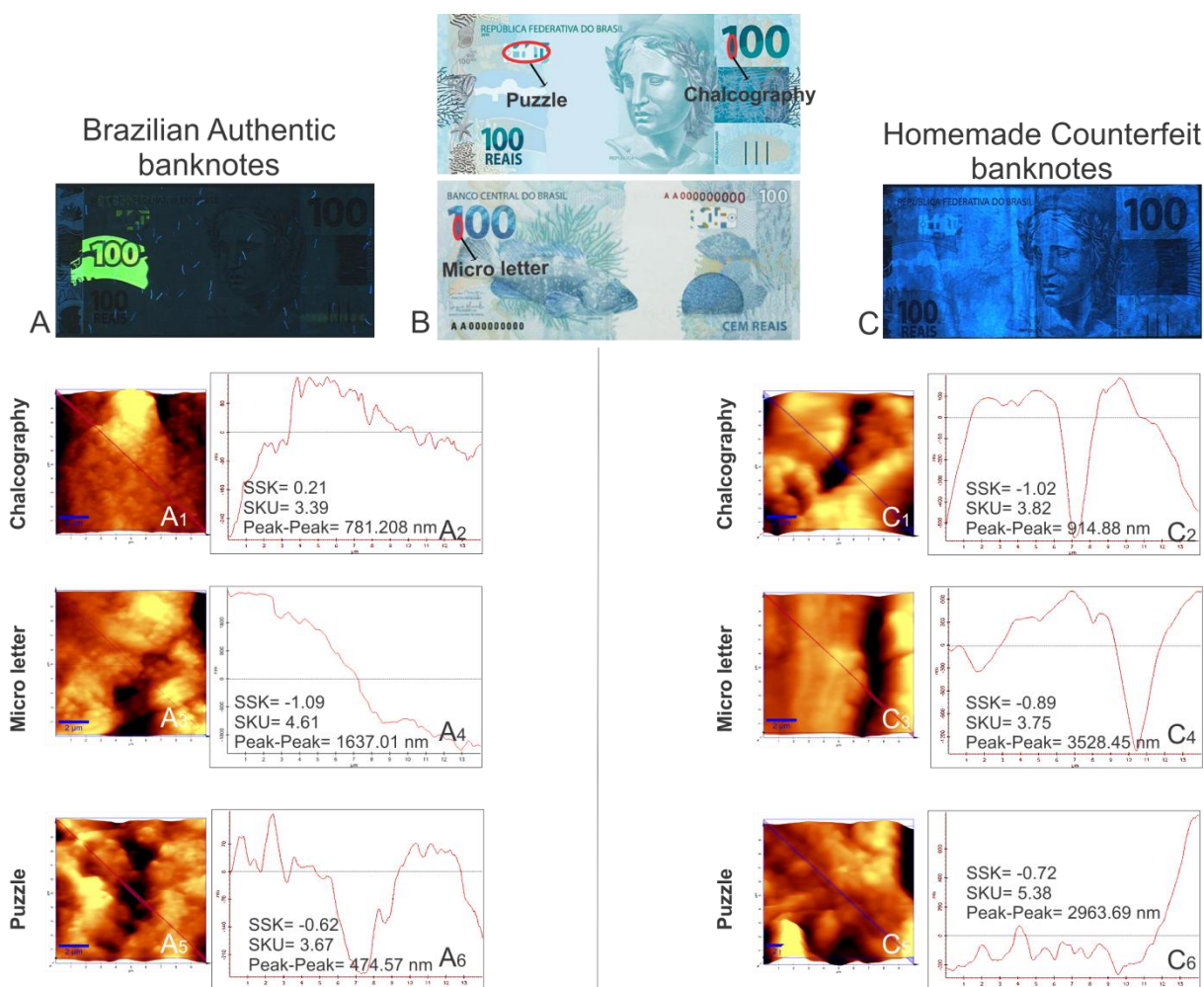


Figura 25. Análise por VSC (4A e 4C), imagens topográficas 3D, gráficos de cross-section e valores de SSK, altura pico-pico e SKU (3An e 3Cn, onde n = 1-5) foram reportados usando a técnica de AFM da superfície de cédulas de R\$100,00 autênticas e fraudadas. Cada zona analisada é indicada na figura 4B. A letra A refere-se à cédula de R\$100,00 autêntica e C à cédula fraudada.

A técnica de AFM foi também avaliada para distinguir entre cédulas autênticas de moedas estrangeiras em função do tipo de fabricante (Euro) e de valores monetários (Dólar). Os resultados obtidos para as cédulas autênticas de Euro (€5) e Dólar (U\$10 e U\$20) são observados nas **Figuras 26 e 27**, respectivamente. As cédulas autênticas de €5 (**Figura 26**), produzidas por diferentes fabricantes (Giesecke & Devrient e Oberthur Fiduciaire), apresentaram imagens topográficas e de fase semelhantes (**Figura 26**-An e Cn, onde n = 1, 4 e 7; e 3, 6 e 9, respectivamente), corroborando assim, com as imagens de VSC, que para ambas, são idênticas, **Figura 26A e 26C**. Os valores de altura pico-pico, SSK e SKU obtidos

a partir da seção transversal para as imagens produzidas pela cédula Giesecke & Devrient, **Figura 26 A2,5,8** foram de 915,04-1394,9 nm, SSK < 0 e SKU \approx 3 (2,32 a 3,35).

Para as imagens da cédula produzida por Oberthur Fiduciaire é observada uma mesma amplitude de valores de altura pico-pico (710,76 a 1287,21 nm), entretanto, com maiores intervalos para SSK (-0,79 a 0,25) e SKU (2,33 a 5,32). As maiores discrepâncias correspondem à região da marca d'água, ou filigrana, que é uma imagem perceptível por transparência, produzida na fabricação do papel, pela deposição de maior ou menor quantidade de fibras de celulose em locais pré-determinados (técnicas de Mould made e Dandy-roll)⁶⁷ sendo, portanto caracterizado por um elemento mecanográfico. Portanto, a técnica de AFM, mostra-se eficaz na diferenciação do papel-moeda pelo tipo de fabricante, onde os parâmetros de SSK, SKU, e altura pico-pico são importantes para definir a caracterização superficial, averiguando assim, a sua qualidade. Segundo Yasumura, ao analisar diferentes papéis que se encontram no mercado, as características do papel podem mudar de acordo com o fabricante.¹⁰

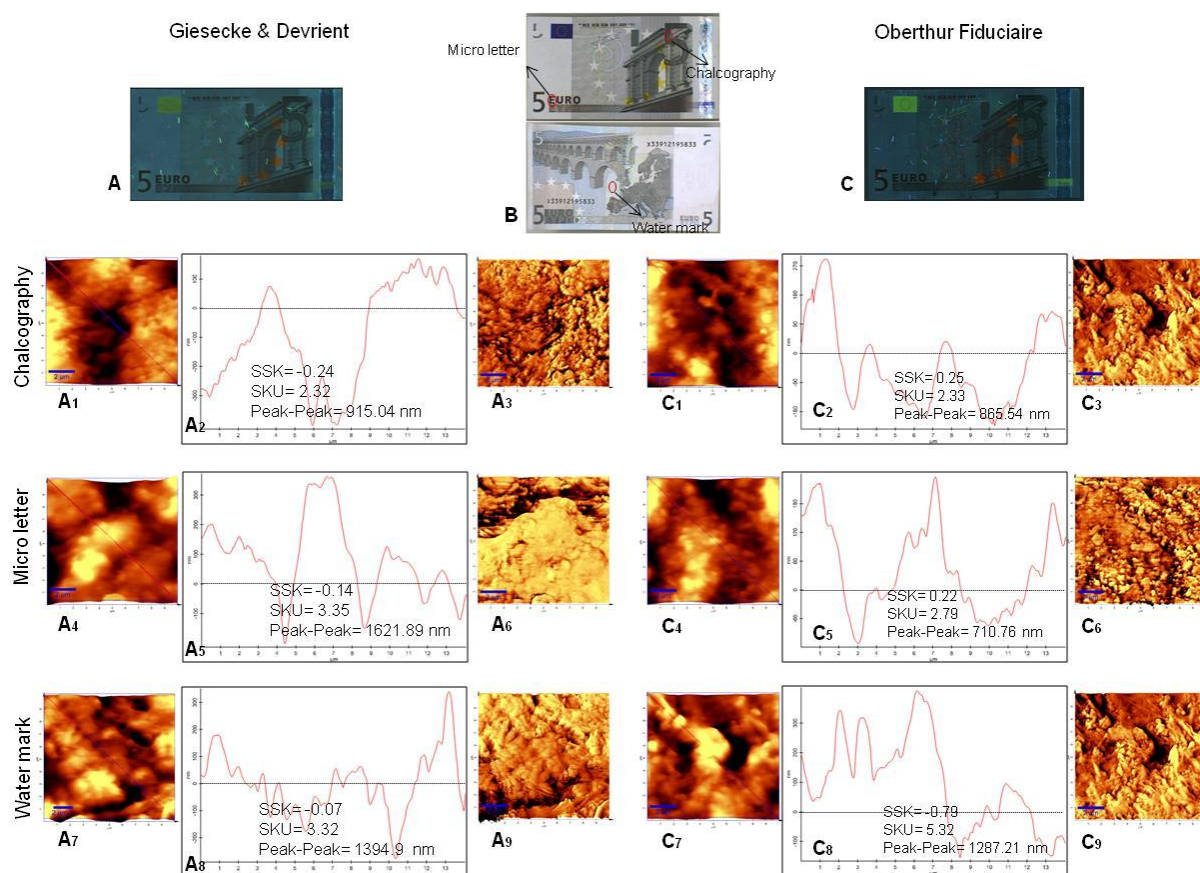


Figura 26. Análise por VSC (5A e 5C), e imagens topográficas 3D, de fase, gráficos de cross-section, valores de SSK, altura pico-pico e SKU (5An e 5Cn, onde n = 1-9) reportados usando a técnica de AFM da superfície de duas cédulas de €5,00 dos fabricantes Giesecke & Devrient e Oberthur Fiduciaire, respectivamente.

Analisando agora cédulas de U\$10 e U\$20 para um mesmo fabricante (**Figura 27**), similaridades são observados para as imagens topográficas e de fase, **Figura 27A1,4,7** e **27C1,8,9**. Em consequência, os valores de altura pico-pico, SSK e SKU são semelhantes entre as cédulas de U\$10 e U\$20. Para a cédula de U\$10, os valores de altura pico-pico, SKU e SSK variaram de 1100–1500 nm, 2,55-3,40 e -0,25-0,24, respectivamente. Por outro lado, para a cédula de U\$20, os valores foram de 784-2500 nm, 2,23-4,35 e -0,28-0,20. A principal discrepância entre os valores estão para a altura pico-pico correspondente à marca d'água.

Dollar authentic banknotes



Figura 27. Análise por VSC (5A e 5C), e imagens topográficas 3D, de fase, gráficos de cross-section, valores de SSK, altura pico-pico e SKU (6An e 6Cn, onde n = 1-9) reportados usando a técnica de AFM da superfície de duas diferentes cédulas de dólar U\$ 10 e 20, respectivamente.

Na **Figura 28 (E – H)** são mostradas as análises de cédulas produzidas em laboratório utilizando impressoras jato de tinta (*inkjet*) e laser (*laserjet*). O perfil topográfico observado para impressão em *inkjet*, **Figura 28 E**, mostra a formação de vales e picos elevados na superfície (altura pico-pico = 3818,3 nm), como consequência da deposição de uma elevada camada de tinta sobre o substrato do papel. Os valores observados para as propriedades físico-químicas usando esse sistema de impressão são semelhantes aos encontrados para a cédula apreendida (**Figura 28 C – D**), comprovando assim que o papel utilizado para fraudar a cédula de Real foi do tipo “Office” com impressão a jato de tinta.

Os resultados obtidos para a cédula produzida com impressão a laser (**Figura**

28G - H) não mostraram nenhuma correlação com os documentos fraudados apreendidos, demonstrando que essa não é a técnica usualmente utilizada nas contrafações, principalmente porque a impressão com tinta seca (toner) não permite a sensação tátil característica dos documentos autênticos.

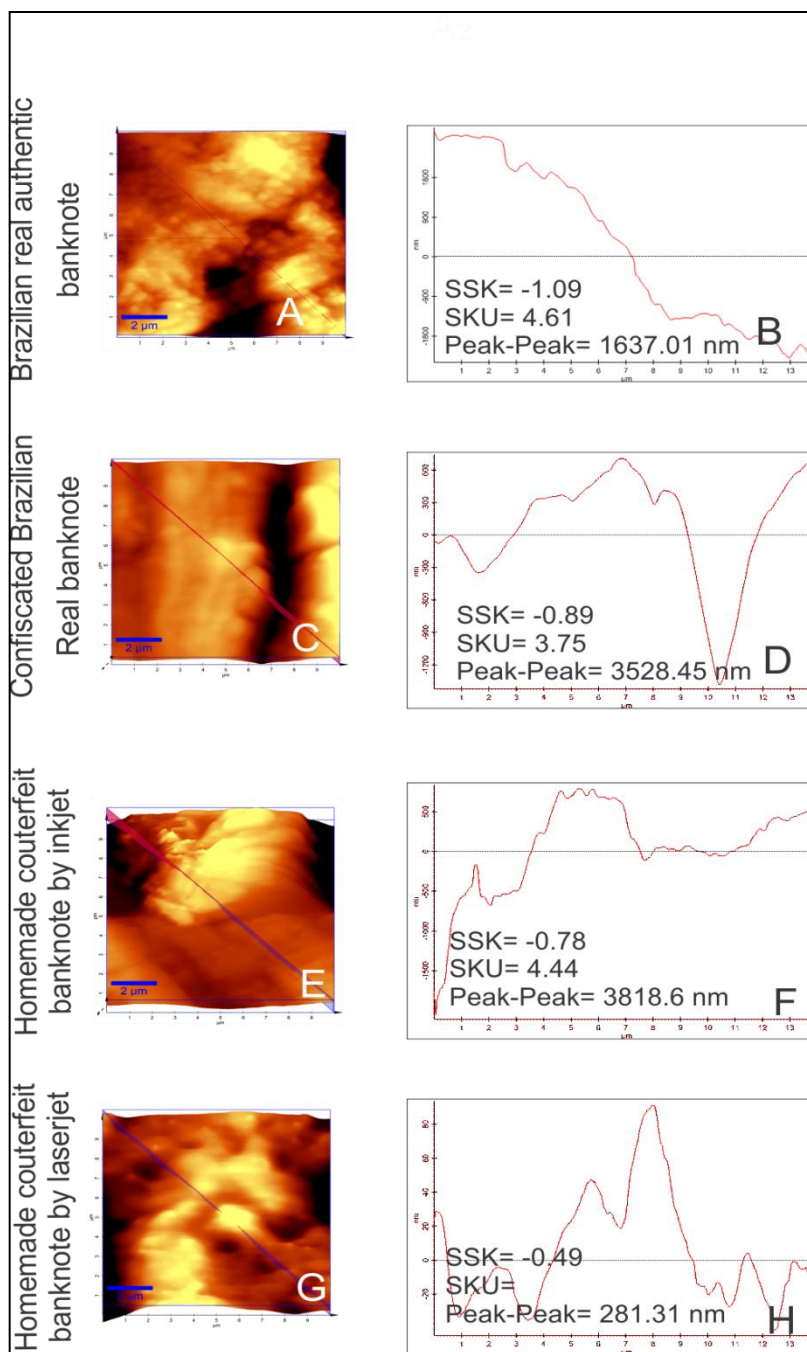


Figura 28. Imagem topográfica e seção cross-section da superfície de cédula autêntica de Real (A-B) e diferentes tipos de cédulas contrafeitas (C-D) e homemade por impressão a jato de tinta (F-G) e laser (G-H).

A **Tabela 5** sumariza todos os dados de SKU, SSK e altura pico-pico para os documentos analisados.

Tabela 5. Dados de rugosidade para todos os documentos analisados.

Documentos analisados						
	CNHs autênticas			CNHs Fraudadas		
	SSK	SKU	Pico-Pico (nm)	SSK	SKU	Pico-Pico (nm)
Calcografia	-0,55	2,52	3063,41	0,01	4,84	762,96
Microletras	0,54	4,35	1605,87	0,23	3,56	935,08
Fibra	0,37	2,75	6369,42	-0,94	3,60	2278,69
	Cédula autêntica de Real			Cédula de Real fraudada		
Calcografia	0,21	3,39	781,21	-1,02	3,82	914,88
Microletras	-1,09	4,61	1637,01	-0,89	3,75	3528,45
Quebra-cabeça	-0,62	3,67	474,57	-0,72	3,78	2963,69
	Cédulas autênticas de Euro de:					
	Joh. Enschede Security Printing BV			Oberthur Fiduciaire		
Calcografia	-0,24	2,32	915,04	0,25	2,33	865,54
Microletras	-0,14	3,35	1621,89	0,22	2,79	710,76
Marca d'água	-0,07	3,23	1394,9	-0,79	5,32	1287,21
	Cédulas autênticas de Dólar					
	U.S. \$10.00			U.S. \$20.00		
Calcografia	-0,43	3,03	1508,18	-0,28	4,35	1405,4
Microletras	-0,25	2,55	1102,44	-0,09	3,35	784,02
Marca d'água	0,24	3,41	1319,77	0,20	3,23	2476,88
Cédulas produzidas em laboratório						
Impressora jato de tinta	-0,78	4,44	3818,6			
Impressora laser	0,49		281,31			

4.5. Conclusões

Os resultados mostraram que a técnica de AFM possibilita a diferenciação entre documentos de diferentes origens através da comparação dos parâmetros de topografia, fase e rugosidade.

Os dados obtidos por AFM permitiram identificar as CNHs e cédulas fraudadas, fornecendo informações sobre o tipo de material utilizado como suporte e o tipo de impressão utilizado nas falsificações. Assim, foi possível identificar que as cédulas fraudadas foram produzidas utilizando o papel tipo *Office*, com impressão a jato de tinta.

Além disso, AFM permitiu a diferenciação de cédulas autênticas de Euro produzidas por diferentes fabricantes, mostrando a alta sensibilidade da técnica em mapear as superfícies, considerando que, mesmo tendo sido produzidas por fabricantes credenciados e dentro dos padrões exigidos para fabricação da moeda europeia, notas produzidas em máquinas diferentes não apresentam diferenças, mesmo que sutis e não perceptíveis a olho nu.

5. ANÁLISE DE CNH E CÉDULAS DE REAL, EURO E DÓLAR UTILIZANDO RM.

5.1. Introdução

Em Documentoscopia, o exame de tinta *in-situ*, sobre a superfície de um determinado suporte, é um desafio para a ciência forense. Nesse contexto, a Espectroscopia Raman tem se mostrado uma técnica promissora e bastante adequada, já que oferece, de modo não destrutivo, a direta identificação e caracterização das tintas encontradas na própria superfície do papel. O feixe laser interage com os compostos químicos presentes na amostra, de tal forma que a luz é retroespalhada em diferentes frequências, dependendo tanto dos elementos químicos quanto de suas ligações nas moléculas. Portanto, em princípio, podem-se distinguir todas as composições químicas de diferentes tintas. A análise forense de tintas em documentos requer uma série de características que vão ao encontro daquelas inerentes ao instrumento Raman, tais como: microscópio para visualização e medição da amostra; baixa potência do laser que evita danos ao material analisado; variados comprimentos de onda de lasers para ampliar o leque de aplicações; e extensa biblioteca de resultados de espectros para comparação e identificação direta de materiais. Dessa forma, a Espectroscopia Raman apresenta-se como uma técnica promissora para o desenvolvimento da análise forense em Documentoscopia. Claybourn e colaboradores³⁹ estudaram o uso de um microscópio Raman confocal na análise comparativa de tintas, cruzamento de linhas e falsificação de documentos. Para prevenir interferência com o substrato, os espectros foram obtidos focando o laser sobre uma única fibra de papel, que foi revestida pela tinta a ser analisada utilizando dois comprimentos de onda de excitação do laser a 782 e 514 nm; entretanto, o último mostrou-se mais eficiente. A técnica Raman vem se mostrando bastante promissora para a análise de tintas envolvendo falsificação de documentos; entretanto, poucos trabalhos envolvendo documentos com elementos de segurança são descritos na literatura.

5.2. Objetivo Geral

Identificar os documentos autênticos e fraudados e determinar parâmetros para sua diferenciação utilizando RM.

5.3. Objetivos Específicos

- Identificar a composição química das tintas utilizadas para impressão e prever o tipo de impressão utilizada para produção dos documentos e cédulas fraudados;
- Construir imagens químicas da superfície dos documentos e cédulas;
- Identificar as semelhanças químicas entre cédulas autênticas de Dólar de diferentes valores;

5.4. Resultados e Discussão

As **Figuras 29 e 30** mostram os espectros Raman obtidos para CNHs e cédulas de R\$100,00 autênticas e falsas, respectivamente. Em geral, para os documentos falsificados, espectros de emissão com alta fluorescência são observados em ambos os casos. Quando analisamos as imagens de MO para a CNH fraudada, observa-se uma diferença significativa na superfície do material, o que dificultou muitas vezes a obtenção de um bom foco. A fluorescência observada nos documentos fraudados pode ser atribuída à focalização ineficiente, uma vez que a técnica de Raman confocal coleta os espectros somente da área focalizada da imagem, e a parte desfocalizada pode contribuir para um alto índice de fluorescência, demonstrando que para documentos falsos, há uma maior dificuldade na obtenção de espectros definidos. Além disso, em algumas situações é possível que as estruturas espectrais de fotoluminescência concorram com as do espalhamento Raman. Uma maneira de eliminar a ocorrência de fotoluminescência em espectros Raman é impor que a polarização da radiação espalhada seja perpendicular à incidente; outra maneira consiste em mudar a energia de excitação.⁴³ Alguns trabalhos relatam que espectros Raman obtidos na região do infravermelho próximo ($\lambda = 785 \text{ nm}$) forneceram melhor resultados.¹³ O processo de fluorescência em microscopia Raman está comumente associado à presença de espécies químicas que, devido à sua estrutura, emitem alta fluorescência quando excitadas por determinado comprimento de onda. Neste caso, nas amostras falsificadas, devido à baixa qualidade das impressoras, um despejamento descontrolado das tintas acaba ocorrendo, havendo, em nível microscópico, uma sobreposição de diversos pigmentos (com moléculas diferentes), o que dificulta a focalização com o microscópio óptico, com formação de diversos planos focais. Além disso, os pigmentos utilizados são, basicamente, espécies orgânicas com presença de anéis aromáticos e alta conjugação eletrônica, o que aumenta o processo de fluorescência. O microscópio confocal é capaz de excluir da imagem final os planos não focalizados, facilitando assim a visualização do plano focal desejado. Portanto, em microespectroscopia Raman, a confocalidade é capaz de fornecer um espectro pontual com uma resolução melhorada, devido à exclusão dos planos desfocalizados. Logo, a confocalidade auxilia na remoção da contribuição das

espécies químicas não focalizadas no espectro Raman ao final da análise.

Nos espectros das CNHs, principalmente nas falsificadas, existe uma contribuição da fluorescência durante as análises, mas também o aparecimento de picos são notados, que aparecem acima da banda de fluorescência, esse fato demonstra a competição entre a emissão de fluorescência e o espalhamento da luz que ocorre após a incidência da radiação na amostra. Dependendo da molécula, a energia fornecida pelo laser utilizado pode ser suficiente para a transição ocorrer, logo há fluorescência competindo com o fenômeno Raman.

Numerosos trabalhos têm se dedicado a materiais carbonáceos, como os estudos de Tuinstra et al., que mostraram que a maioria dos materiais carbonáceos apresentam bandas entre $1360 - 1580 \text{ cm}^{-1}$, sendo possível diferenciar entre os diferentes materiais observando as intensidades relativas entre essas bandas e a sua largura a meia altura.⁶⁸ Os espectros Raman relativos à análise das CNH autênticas (**Figura 29**) exibem a banda em 1085 cm^{-1} correspondente ao CaCO_3 utilizado para o tratamento do papel,⁶⁹ e picos na região de $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos ao pigmento “Carbon Black” ou “Negro de fumo”,³⁵ utilizado para dar uma coloração escura à tinta.

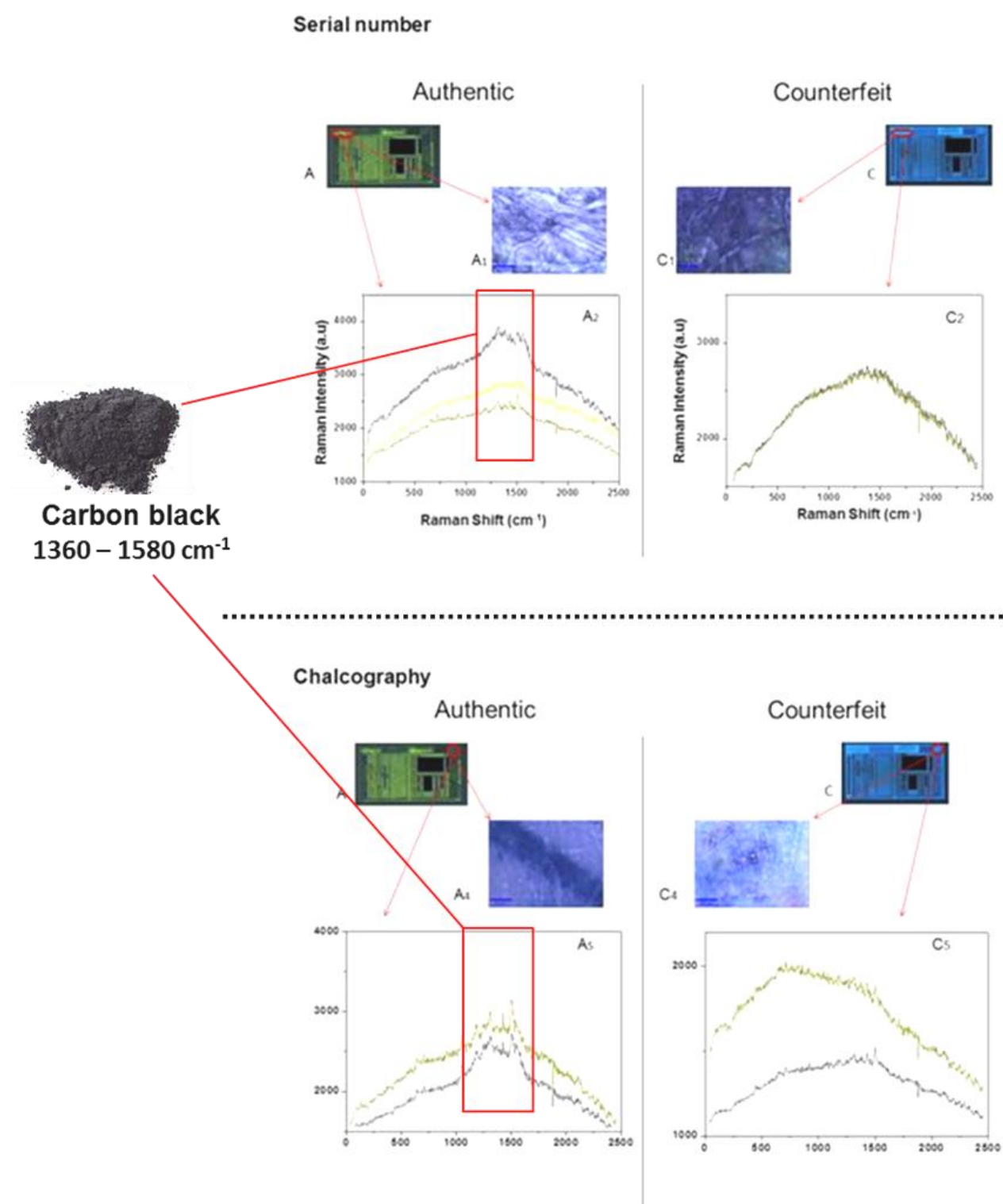


Figura 29. Análise por VSC, MO e Raman para CNHs autênticas e fraudadas.

Para as cédulas de R\$100,00 autênticas (**Figura 30**), os espectros da região de calcografia têm bandas características de pigmentos ftalocianina e diarileto (diazó),⁷⁰ o perfil do espectro indica o resultado da mistura desses pigmentos. As ftalocianinas são amplamente utilizadas como materiais de geração de carga em dispositivos de estado sólido, tais como copiadoras e impressoras eletrofotográficas;⁷¹ as principais bandas de Raman utilizadas para identificar o pigmento ftalocianina foram 1528, 1340, 748, 680 e 484 cm^{-1} .¹³ A banda em 1528 cm^{-1} corresponde às ligações C-C e C-N presentes no anel do pigmento de coloração azul, a ftalocianina de cobre,⁷² deformações do macrociclo aparecem em 680 e 750 cm^{-1} . O pigmento diarileto exibe quatro bandas características em 1596, 1398, 1256 e 953 cm^{-1} . A banda em 1596 cm^{-1} é atribuída a vibrações de anéis aromáticos; em 1398 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração da ligação C-H; o sinal em 1256 cm^{-1} é atribuído a amida III, tendo contribuições para a deformação das ligações N - H e C - N.⁷³ Finalmente, a banda de Raman em 953 cm^{-1} é devida à vibração simétrica da ligação da benzilamida.⁷⁴

O dióxido de titânio (TiO_2), que é o principal pigmento branco, com grande aplicação industrial, se apresenta principalmente na forma de três estruturas cristalinas (anatase, rutilo e broquita), sendo que anatase e rutilo são as formas mais comumente encontradas. Anatase apresenta bandas em 144, 197, 399, 515 e 639 cm^{-1} . Rutilo apresenta bandas em 143, 235, 447, e 612 cm^{-1} .⁷⁵

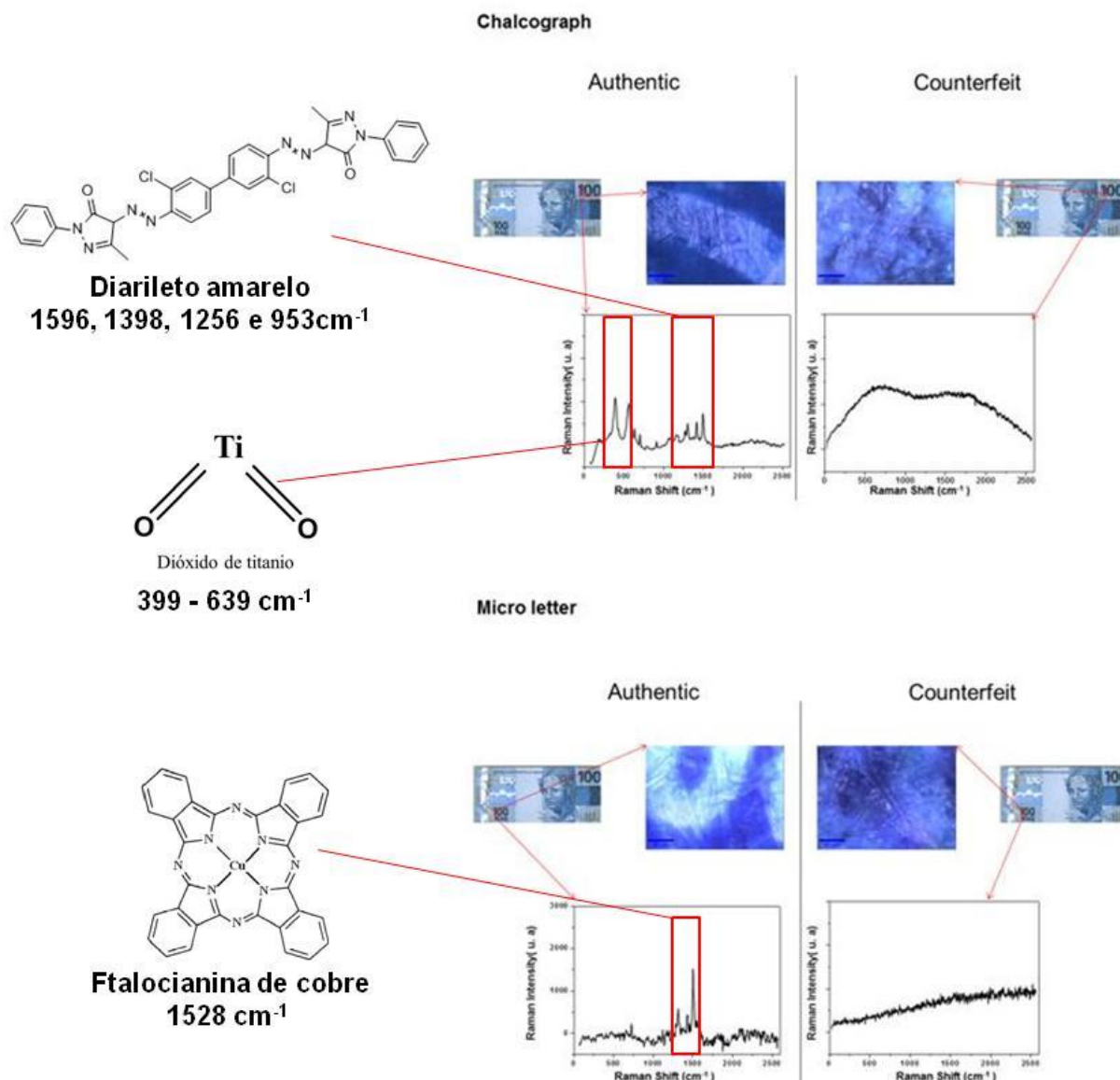


Figura 30. Análise de VSC, MO e Raman para cédulas de R\$ 100 autênticas e fraudadas.

Na comparação das notas de R\$100,00 autênticas com as produzidas em laboratório (**Figura 31**), nota-se em todas as fraudadas a banda Raman em 1085 cm⁻¹, correspondente ao CaCO₃ utilizado para o tratamento do papel,⁴⁵ comprovando a ausência de uniformidade na cobertura de tinta sobre o papel, característica da qualidade da impressão; enquanto na cédula autêntica observa-se a presença de bandas características do dióxido de titânio (TiO₂). O pigmento branco não é utilizado na mistura de cores empregada em impressoras comuns, mas é utilizado para impressão de detalhes claros nas cédulas autênticas, servindo desta forma como marcador na determinação da sua autenticidade.

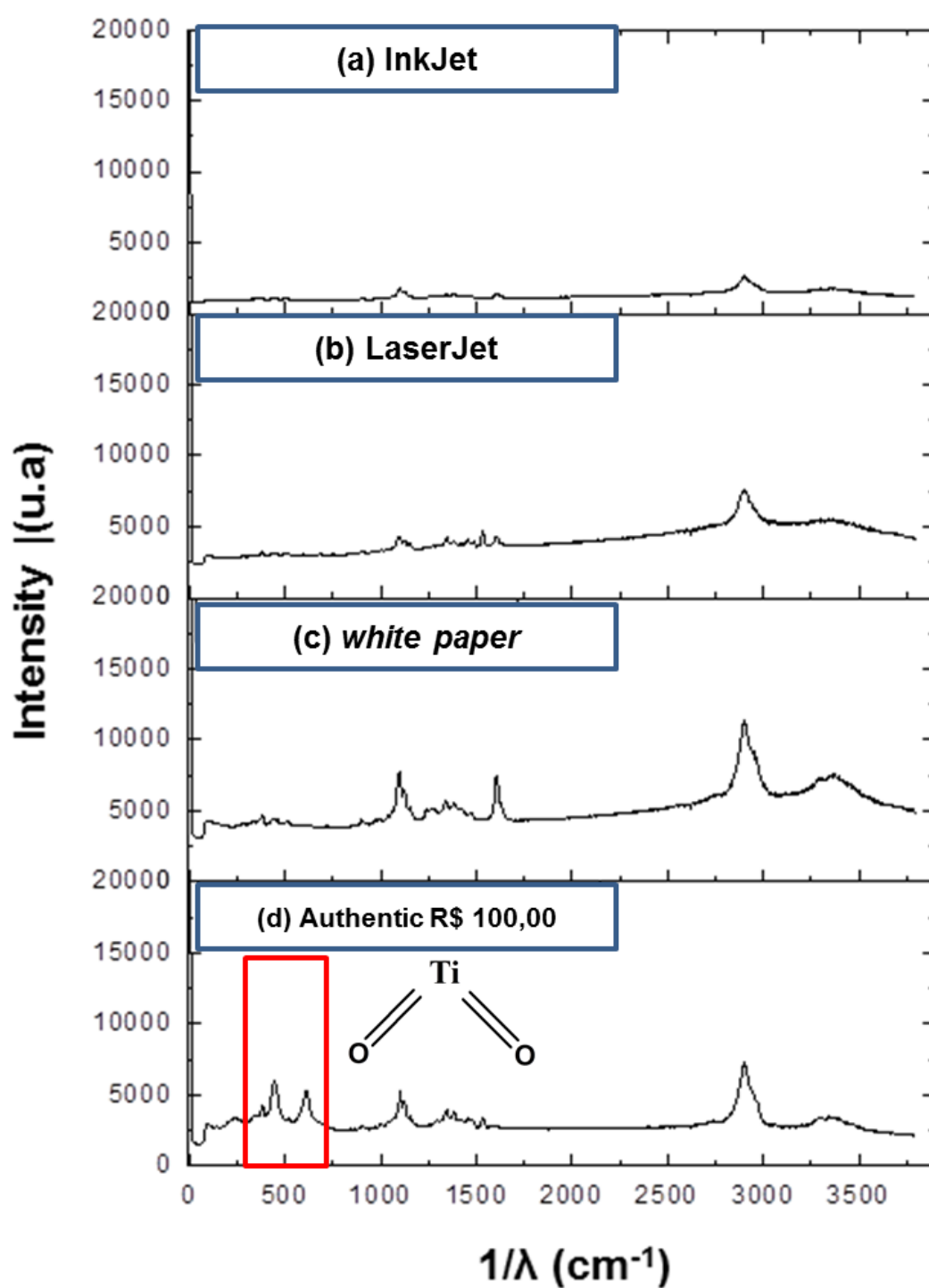


Figura 31. Espectros Raman para cédulas de R\$100,00 *produzidas em laboratório, papel branco e cédula autêntica.*

5.5. Conclusões

Neste trabalho, o procedimento proposto, baseado na caracterização de tintas usadas para confeccionar documentos autênticos e fraudados, demonstrou que a microespectroscopia Raman é uma técnica realmente sensível e eficaz para a diferenciação dos documentos e identificação das fraudes.

Os espectros obtidos para os documentos autênticos permitiram identificar características individualizadoras na composição das tintas, como o pigmento branco utilizado para compor determinados elementos de segurança nas cédulas do Real. Já no caso das cédulas fraudadas, os resultados obtidos possibilitaram identificar o tipo de impressão utilizada nas falsificações.

As análises das cédulas autênticas de Euro e Dólar não mostraram diferenças nos espectros obtidos para os pigmentos utilizados, visto que os fabricantes trabalham com um conjunto de tintas padronizado para sua confecção.

6. CONCLUSÃO GERAL

A combinação da Microscopia de Força Atômica com a Microespectroscopia Raman mostrou-se uma técnica analítica bastante eficaz para diferenciar papéis, pigmentos e misturas utilizados na confecção dos documentos autênticos e fraudados. O menor tempo da análise, quando comparado com outras técnicas que exigem preparação da amostra (como a microscopia eletrônica de varredura), além da preservação do material e da possibilidade de exame em documentos de diferentes dimensões em ambiente aberto sem a necessidade de dobra dos mesmos, tornam o método promissor para a análise forense de documentos questionados.

A fluorescência foi um problema recorrente nas amostras fraudadas, mas seu efeito pode ser removido com pré-processamento apropriado. Foram obtidos resultados consistentes sobre a natureza das amostras examinadas. A metodologia proposta neste estudo pode ser usada em casos reais, pois não compromete a integridade física dos documentos, podendo ser empregada in situ, sem qualquer preparo da amostra. As análises são rápidas, muito confiáveis, reproduzíveis e podem lidar com problemas complexos como amostras de composição ou estrutura extremamente semelhantes e, ainda assim, diferenciá-las.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Código Penal Brasileiro, Título X, Artigos 289 a 311, Brasil, 2012.
2. Código de Processo Penal, Artigos 232 e 235, Brasil, 2009.
3. EBERLIN, L.S.; HADDAD, R.; NETO, R.C.S; COSSO, R.G.; MAIA, D.R.J.; MALDANER, A.O.; ZACCA, J.J.; SANVIDO, G.B.; ROMÃO, W.; VAZ, B.G.; IFA, D.R.; DILL, A.; COOKS, R.G.; EBERLIN, M.N. Instantaneous chemical profiles of banknotes by ambient mass spectrometry. *Analyst*, **135**, 2533-2539, 2010.
4. SCHMIDT, E.M.; FRANCO, M.F.; REGINO, K.G.; LEHMANN, E.L.; ARRUDA, M.A.Z.; ROCHA, W.F.C.; BORGES, R.; DE SOUZA, W.; EBERLIN, M.N.; CORREA, D.N. Direct and non-destructive proof of authenticity for the 2nd generation of Brazilian real banknotes via easy ambient sonic spray ionization mass spectrometry. *Science and Justice*, **54**, 459–464, 2014.
5. Estatísticas – Falsificação de Cédulas, 2010-2014. Disponível em <http://www.bcb.gov.br/?mecirestatisticas>. Acessado em 10 de julho de 2015.
6. MENDES, L. B. **Documentoscopia**, 3a ed., Millennium: Campinas, 2010.
7. Código de Processo Penal, Artigos 170 e 181, Brasil, 2009.
8. GONDRA, M.E.; GRÁVALOS, G.R. **Análise forense de documentos: Instrumentos de Escrita Manual e suas Tintas**, Volume 1, Campinas, SP: Millennium Editora, 2012.
9. SCOTT, W.; ABBOT, J.C. **Properties of paper: an introduction**. Atlanta: Tappi Press, 1995. P. 15-39.
10. YASUMURA, P.K. **Caracterização de propriedades de papel para impressão por jato de tinta**. ed. rev. São Paulo, 2012, 249p. Tese (doutorado): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.
11. D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, L.M.O. (Eds). *Celulose e papel. Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI, 1988. **V.1**, p.45-106. (IPT – Publicação, 1777).
12. Conselho Nacional de Trânsito – CONTRAN, Resolução Nº192, de 30 de março, Brasil, 2006. Disponível em <http://www.denatran.gov.br/RESOLUCOES.HTM>.
13. Segunda Família do Real – Cartilha de Treinamento, Banco Central do Brasil. Disponível em <http://www.bcb.gov.br/novasnotas/assets/downloads/material->

apoio/2e5/Cartilha.pdf.

14. GARCIA, M.O.; FARIA, D.L.A. Microscopia Raman aplicada à documentoscopia: tintas hidrossolúveis, Anais da XXXII RASBQ.
15. Processo de impressão *offset*. Disponível em: <http://www.printi.com.br/blog/dicionario-visual-processos-graficos-offset-infografico>.
16. ALMEIDA, J.C. Calcografia, Tecnologia Gráfica, **74**, 2010.
17. Processo de impressão holográfica. Disponível em: <http://sites.ifi.unicamp.br/laboptica/holografia-2/>.
18. DE ALMEIDA, M.R.; CORREA, D.N.; ROCHA, W.F.C.; SCAFI, F.J.O.; POPPI, R.J. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation, Microchemical Journal, **109**, 170-177, 2013.
19. BOZICEVIC, M.S.; GAJOVIC, A.; ZJAKIC, I. Identifying a common origin of toner printed counterfeit banknotes by micro-Raman spectroscopy, Forensic Sci. Int., **223**, 314-320, 2012.
20. HARRIS, J. A preliminary report on the nondestructive examination of ballpoint pen ink on questioned documents by FT-IR spectroscopy, Can Soc Forensic Sci **J 24** (1991) 5–21.
21. CROWTHER, D.; BEST, M.; WOHLFARTH, C. Analysis of nanogram spots of ink by Fourier transform infrared microscopy and spectral stripping, Anal Commun **33** (1996) 71–74.
22. GEIMAN, I.; LEONA, M.; LOMBARDI, J.R. Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks, J Forensic Sci **54** (2009) 947–999.
23. SEIFAR, R.M.; VERHEUL, J.M.; ARIESE, F.; BRINKMAN, U.; GOOIJER, C. Applicability of surface-enhanced resonance Raman scattering for the direct discrimination of ballpoint pen inks, Analyst **126** (2001) 1418–1440.
24. WEYERMANN, C.; MARQUIS, R.; MAZZELLA, W.; SPENGLER, B. Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin-layer chromatography, J Forensic Sci **52** (2007) 216–236.
25. LYTER, A.H. Examination of ball pen ink by high pressure liquid chromatography, J Forensic Sci **27** (1982) 154–214.

-
26. TEBBETT, I.R.; CHEN, C.; FITZGERALD, M.; OLSON, L. The use of HPLC with multiwavelength detection for the differentiation of non ball pen inks, *J Forensic Sci* **37** (1992) 1149–1206.
 27. FANALI, S.; SCHUDEL, M.; Some separations of black and red water-soluble fiber-tip pen inks by capillary zone electrophoresis and thin-layer chromatography, *J Forensic Sci* **36** (1991) 1192–1199.
 28. ZLOTNICK, J.A.; SMITH, F.P.; Separation of some black rollerball pen inks by capillary electrophoresis: preliminary data, *Forensic Sci Int* **92** (1998) 269–349.
 29. AGINSKY, V.N. Some new ideas for dating ballpoint inks—a feasibility study, *J Forensic Sci* **38** (1993) 1134–1184.
 30. LAPORTE, G.M.; WILSON, J.D.; CANTU, A.A.; MANCKE, S.A.; FORTUNATO, S.L. The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatographymass spectrometry—relevance to ink dating, *J Forensic Sci* **49** (2004) 155–164.
 31. NG, L-K; LAFONTAINE, P.; BRAZEAU, L. Ballpoint pen inks: characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks, *J Forensic Sci* **47** (2002) 1238–1285.
 32. SAKAYANAGI, M.; KOMURO, J.; KONDA, Y.; WATANABE, K.; HARIGAYA, Y. Analysis of ballpoint pen inks by field desorption mass spectrometry, *J Forensic Sci* **44** (1999) 1204–1218.
 33. SIEGEL, J.; ALLISON, J.; MOHR, D.; DUNN, J. The use of laser desorption-ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents, *Talanta* **67** (2005) 425–434.
 34. WEYERMANN, C.; KIRSCH, D.; COSTA-VERA, C.; SPENGLER, B. Photofading of ballpoint dyes studied on paper by LDI and MALDI MS, *J Am Soc Mass Spectrom* **17** (2006) 297–306.
 35. CALCERRADA, M.; GARCIA-RUIZ, C. Analysis of questioned documents: A review. *Analytica Chimica Acta*, **853** (2015)143–166.
 36. BRUNELLE, R.L.; CRAWFORD, K.R. **Advances in the forensic Analysis and Dating of Writing Ink**, Thomas Publisher, Springfield, USA, 2003.
 37. SILVA, V.A.G.; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I.C.F.; ZACCA, J.J.; MALDANER, A.O.; BRAGA, J.W.B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for

-
- forensic analysis, *Microchem. J.* **116** (2014) 235-243.
38. VSC@6000 - Comparador Vídeo Espectral: Manual de Hardware.
39. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**, 6. ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.
40. FERREIRA, M.L.R. **Espectroscopia Raman em cristais de KDP e nanotubos de carbono – Implantação da Técnica**. Belém, 2008, 52p. Dissertação (mestrado): Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Pará.
41. SMEKAL, A. *Naturwiss*, **11**, (1923) 873.
42. RAMAN, C.V. *Indian J. Phys.*, **2**, (1928) 387.
43. RODRIGUES, A.D.G.; GALZERANI, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **34** (2012) 4309-1 – 4309-2.
44. Diagrama de energia para espalhamentos Rayleigh e Raman. Disponível em: <http://www.nanotechnologies.qc.ca/blog/education/raman-spectroscopy>.
45. MAIMAN T.H. Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**(1960) 493-494.
46. Esquema para aquisição dos espectros Raman. Disponível em: http://www3.nd.edu/~kamatlab/facilities_spectroscopy.html.
47. FERREIRA, A.L. **Propriedades Vibracionais de Polissacarídeos Naturais**. Curitiba, 2008, 99p. Dissertação (mestrado): Setor de Ciências Exatas. Curso de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Paraná.
48. Esquema para Microscopia Raman. Disponível em: http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf.
49. CLAYBOURN, M.; ANSELL, M. Using Raman Spectroscopy to solve crime: inks, questioned documents and fraud, *Science & Justice*, **40** (2000) 261-271.
50. OZBEK, N.; BRAZ, A.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; GARCÍA-RUIZ, C. A study to visualize and determine the sequencing of intersecting ink lines, *Forensic Sci. Int.*, **234** (2014) 39-44.
51. GUEDES, A.; ALGARRA, M.; PRIETO, A.C.; VALENTIM, C.; HORTELANO, V.; NETO, S.; ALGARRA, R.; NORONHA, F. Raman Microspectroscopy of Genuine and Fake Euro Banknotes, *Spectroscopy Letters*, **46** (2013) 569-576.
52. RAZA, A.; SAHA, B. Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks, *Science and Justice*, **53** (2013)

332-338.

53. WANG, X.F.; YU, J.; ZHANG, A.L.; ZHOU, D.W.; XIE, M.X. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **97** (2012) 986-994.
54. BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy, *IBM Journal of Research and Development*, **30** (1986) 355-369.
55. EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**, Oxford University Press Inc., New York, 2010.
56. HERRMANN, P.S.P.; SILVA, M. A.P.; FO, R.B.; JOB, A.E.; COLNAGO, L.A.; FROMMER, J.E.; MATTOSO, L.H.C. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Out/Dez – 97
57. FUKUI, M. “Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante”, BAE/22623, T/UNICAMP, Apr 1992.
58. REZENDE, C.A.; GOUVEIA, R.F.; SILVA, M. A.; GALEMBECK, F. Detection of charge distributions in insulator surfaces F. J. FHYS.: *Condens. Matter*, 21,1-19, 2009.
59. SHAH, Z.; Efeito de tensoativos na polimerização em emulsão. Tese de doutorado. Instituto de Química da Unicamp. Campinas. 2012. 61-65p.
60. KASZUBA, M.; CORBETT, J.; WATSON, F.M.; JONES, A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 368. 4439-4451, 2010.
61. MOREAU, A.L.D. Microscopia de força atômica em materiais biológicos: biossensores e nanoferramentas, Campinas, SP, 2011. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
62. KASAS, S.; KHANMY-VITALB, A.; DIETLERC, G. Examination of line crossings by atomic force microscopy, *Forensic Sci Int*, **119** (2001) 290-298.
63. DIAS, H.P. Estudo da corrosão naftênica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (ESI –FT-ICR MS) & microscopia de força atômica, Dissertação (Mestrado em Química), UFES, 2014.
64. FORNÓS, J.J. et al., First Steps in Limestone Weathering and Erosion: An Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) approach, *Acta Carsologica* **40** (2011) 275–357.

-
65. BATINA, N.; MANZANO, M.J.C.; ANDERSEN, S.I.; LIRA, G.C. AFM Characterization of Organic Deposits on Metal Substrates from Mexican Crude Oils, *Energy Fuels* **17** (2003) 532-574.
66. KOYUNCU, I.; BRANT, J.; LÜTTGE, A.; WIESNER, M.R. A comparison of vertical scanning interferometry (VSI) and atomic force microscopy (AFM) for characterizing membrane surface topography, *Journal of Membrane Science* **278** (2006) 410–417.
67. COSTA, I.M.K. **Questões em Documentoscopia**, São Paulo, 1995.
68. TUINSTRA, F.; KOENING, J.L. Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126-1130.
69. MAZZELLA, W.D. et al. Micro-Raman spectroscopy of color inkjet printed documents, *The American Society of Questioned Document Examiners* (2006) 1-10.
70. POON, K.W.C.; DADOUR, I.R.; MCKINLEY, A.J. In situ chemical analysis of modern organic tattooing inks and pigments by micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc*, **39** (2008) 1227-1237.
71. TACKLEY, D.R.; DENT, G.; SMITH, W.E. Phthalocyanines: structure and vibrations, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **3** (2001) 1419-1426.
72. FARIA, D.L.A.; SEVILHANO, P.T. Um exemplo de aplicação da microscopia Raman na autenticação de obras de arte, *Quim. Nova* **34** (2011) 1323-1327.
73. SCHULTE, F.; BRZEZINCA, K.W.; LUTZENBERGER, K.; STEGE, H.; PANNE, U. Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art, *J. Raman Spectrosc*, **39** (2008) 1455-1463.
74. VANDENABEELE, P.; MOENS, L.; EDWARDS, H.G.M.; DAMS, R. Raman spectroscopic data-base of azo pigments and application to modern art studies, *J. Raman Spectrosc*, **31** (2000) 509-517.
75. SANSIVIERO, M.T.C.; DE FARIA, D.L.A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂, *Quim. Nova*, **Vol. XY, No. 00** (2014) 1-5, 200.